

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-103549

(43)Date of publication of application : 02.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
G01N 27/409  
G01N 27/41  
G01N 27/419  
H01M 4/88  
H01M 4/90  
H01M 8/02

(21)Application number : 2003-079119

(71)Applicant : GOTO TAKASHI  
KIMURA TEIICHI  
FURUYA KINZOKU:KK

(22)Date of filing : 20.03.2003

(72)Inventor : GOTO TAKASHI  
KIMURA TEIICHI  
FUTAGAWA MASATOSHI  
SUZUKI SO  
YAMADA MICHIO

(30)Priority

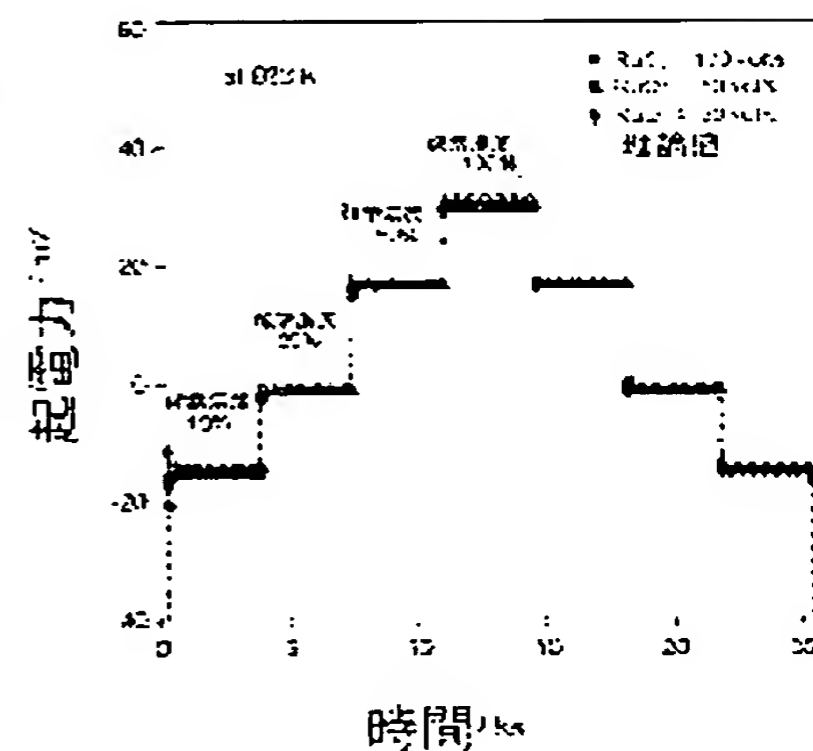
Priority number : 2002210596 Priority date : 19.07.2002 Priority country : JP

(54) ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE, ITS MANUFACTURING METHOD, ITS USING METHOD, SOLID ELECTROLYTE TYPE OXYGEN SENSOR, AND EXHAUST GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for a solid electrolyte which is chemically stable and sensitive to oxygen ion conductivity, making an oxygen sensor or a fuel cell operable in a wide temperature range by increasing the contact area of particles by forming a thin film fine structure in which ruthenium oxide fine particles and stabilized zirconia fine particles are uniformly dispersed.

SOLUTION: The electrode for the solid electrolyte is formed in such a way that ruthenium oxide-yttrium stabilized zirconia composite electrode having thin film fine structure comprising fine particles having almost uniform particle size of an average particle size of 1 nm to 100  $\mu$  m, and in which the yttrium stabilized zirconia phase and the ruthenium oxide phase are uniformly dispersed each other on the particle level is formed on the surface of an oxygen ion conductive solid electrolyte substrate made of zirconium oxide containing a stabilizer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The electrode for solid electrolytes characterized by forming the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which it has [ electrode ] the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm – 100 micrometers, and made the homogeneity distribution of an yttrium fully-stabilized-zirconia phase and the ruthenium oxide phase carry out mutually on particle level in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent.

[Claim 2]

Said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode is an electrode for solid electrolytes according to claim 1 characterized by forming the volume ratio of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase in – (5/95) (99/1).

[Claim 3]

The electrode for solid electrolytes characterized by forming the ruthenium oxide electrode which has the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm – 100 micrometers in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent.

[Claim 4]

Said ruthenium oxide electrode is an electrode for solid electrolytes according to claim 3 characterized by having the thin film fine structure formed in the oxygen gas content ambient atmosphere with the organic metal CVD method (MOCVD law) by using a ruthenium organometallic complex as a raw material.

[Claim 5]

The solid electrolyte substrate in which the solid electrolyte substrate in which said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode was formed, or said ruthenium oxide electrode was formed is an electrode for solid electrolytes according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by being the configuration member of an oxygen sensor or a fuel cell.

[Claim 6]

The process which carries out the heating evaporation of a ruthenium organometallic complex, a zirconium organometallic complex, and the yttrium organometallic complex, respectively, The process which conveys said each organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent with oxygen gas, The ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which has the thin film fine structure which becomes the front face of said solid electrolyte substrate heated to predetermined temperature from the mixed phase of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase, and consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes characterized by having the process formed with an organic metal CVD method.

[Claim 7]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes characterized by to have the process which carries out the heating evaporation of the ruthenium organometallic complex, the process which convey said ruthenium organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid-electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent with oxygen gas, and the process which form the ruthenium-oxide electrode which has the thin film fine structure which consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly in the front face of said solid-electrolyte substrate heated to predetermined temperature with an organic metal CVD method.

[Claim 8]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes according to claim 6 or 7 characterized by using a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as said ruthenium organometallic complex, and using a dipivaloyl meta-NETO zirconium as said zirconium organometallic complex, and using a dipivaloyl meta-NETO yttrium as said

yttrium organometallic complex.

[Claim 9]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes according to claim 6, 7, or 8 characterized by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced making ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and compounding a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, refined by sublimation further, and was obtained as said ruthenium organometallic complex.

[Claim 10]

Operation of the electrode for solid electrolytes characterized by using the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which makes an yttrium fully-stabilized-zirconia phase the main phase with the electrode for solid electrolytes according to claim 1 in corrosive molten metal.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the electrode for solid electrolytes of oxygen ion conductivity applied to a solid oxide type oxygen sensor, a solid oxide fuel cell, etc., and its manufacture approach list at the operation.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Generally as a solid electrolyte of oxygen ion conductivity, the ingredient which made stabilizing agents, such as a calcium oxide or an oxidization yttrium, dissolve is used for the zirconium dioxide as fully stabilized zirconia.

[0003]

Since the operating temperature of these solid electrolytes is high, a solid oxide type oxygen sensor and the electrode material of a solid oxide fuel cell are required to have high conductivity, high corrosion resistance, and the catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule, and, as for current, noble metals, such as platinum, are used for them.

[0004]

On the other hand, ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) is a metallic oxide with electronic conduction nature, and is expected as a new electrode for solid electrolytes from having high conductivity ( $\sim 10^5 \text{ S/cm}$ ) and catalytic activity. Here, as an example using ruthenium oxide as an electrode of a solid oxide type oxygen sensor, it is indicated by the patent reference 1, for example. In this official report, ruthenium oxide is used as an inside electrode. And ruthenium oxide is made a paste, heating baking is performed at an elevated temperature, and an electrode is made to form.

[Patent reference 1] JP,8-122297,A

[0005]

However, thickness control is difficult, when the magnitude of the ruthenium oxide particle under paste is as large as a number  $\sim 10$  microns of numbers, the electrode consists of a particle of a number  $\sim 10$  microns of numbers in the direction of thickness and it forms the electrode of about several microns thickness by the method of forming the ruthenium oxide electrode by paste baking. And it is difficult to demonstrate demand characteristics, such as original high conductivity which it can be burned and ruthenium oxide has in response to the effect of the solvent evaporation at the time, a lipobolite ghost, etc., high corrosion resistance, and high catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule, and the platinum electrode is actually used as an electrode material of a solid oxide type oxygen sensor.

[0006]

However, in the elevated temperature, sintering of a platinum particle advanced gradually, and the platinum electrode had the problem which a particle makes big and rough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In order to acquire high oxygen ionic conduction, it is necessary to operate the fully stabilized zirconia used as a solid electrolyte from the former at about 1000 degrees C. However, also in the temperature field where oxygen ionic conduction is small, if an electrode can catch oxygen ionic conduction sensitively, reduction of the operating temperature of an oxygen sensor can be attained. The more resistance of an electrode and a fully-stabilized-zirconia interface is low, the more it can be said that the electrode is sensitive to oxygen ionic conduction. In order to reduce this resistance, it is indispensable to increase the touch area of an electrode and fully stabilized zirconia. To make small magnitude of the particle which constitutes an electrode and to raise the adhesion of fully stabilized zirconia and an electrode, in order to increase a touch area etc. has been tried. However, it is impossible to make the touch area of an electrode and fully stabilized zirconia larger than the surface area of fully stabilized zirconia.

[0008]

Moreover, if it is going to carry out the quantum of the oxygen density in metallic-sodium melt metallurgy group

bismuth lead melt using a solid oxide type oxygen sensor, remarkable degradation of a sensor will be looked at by the corrosion of an electrode metal, and the elution to the inside of melt. In the platinum electrode, degradation was especially remarkable. In order to solve the problem about such chemical stability, it is necessary to manufacture the electrode which consists of a stable metallic oxide more chemically than a metal.

[0009]

Conductivity with the expensive electrode material for solid electrolytes, thermal resistance, and the catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule are required. The ruthenium oxide which has electronic conduction nature as an ingredient which changes to platinum to this purpose is interesting. Furthermore, ruthenium oxide has the stability in the inside of metallic-sodium melt metallurgy group bismuth lead melt.

[0010]

The purpose of this invention pays its attention to the ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode made into the mixed phase by the predetermined presentation ratio as an electrode material for solid electrolytes. By making the contact section of ruthenium oxide and fully stabilized zirconia in a composite electrode bear the function equivalent to the contact section of the conventional electrode and fully stabilized zirconia. It is in the thing which the area of the part which catches oxygen ionic conduction is made to increase by leaps and bounds, and enable actuation of the oxygen sensor in a large temperature requirement, or a fuel cell and for which the electrode for solid electrolytes sensitive to stability and oxygen ionic conduction and its manufacture approach are offered chemically. Namely, a ruthenium oxide particle and a fully-stabilized-zirconia particle aim at increasing the touch area of each particle by considering as the thin film fine structure distributed to homogeneity.

[0011]

It aims at choosing ruthenium oxide especially as an electrode material, and giving high conductivity, thermal resistance, and the dissociation reactivity of an oxygen molecule by composite-izing with fully stabilized zirconia, and giving metal-proof melt nature.

[0012]

Moreover, the purpose of this invention is considering as the ruthenium oxide which has the thin film fine structure which mean particle diameter's becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm - 100 micrometers about the electrode for solid electrolytes, and is offering the electrode for solid electrolytes which has the low-temperature actuation nature and the high-speed responsibility which were approximated to the above-mentioned ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode. Like the thin film fine structure especially formed by the organic metal CVD method (MOCVD law), even if it is a ruthenium oxide independent phase, it aims at acquiring low-temperature actuation nature and high-speed responsibility, because the particle of the interface part of a substrate and an electrode considers as a very detailed particle.

[0013]

It aims at fully demonstrating demand characteristics, such as original high conductivity which the area from which particle size forms in the thin film fine structure which consists of a very fine particle which gathered mostly, and is equivalent to the contact section here by forming a ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode or a ruthenium oxide electrode with an organic metal CVD method is increased to the maximum extent, and this electrode has, high corrosion resistance, and high catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule.

[0014]

An organic metal CVD method is a CVD method which used the organic metal as a raw material. here -- CVD (chemical vapor deposition, chemistry gaseous-phase deposit) -- law means the approach of making the product by reactions, such as a sink, hydrolysis, an autolysis, a photolysis, oxidation reduction, and a permutation, vapor-depositing on a substrate on the substrate which heated the gas of a system-of-reaction molecule, or the mixture of gas of this and inactive support.

[0015]

Furthermore, as the source of a ruthenium, the source of a zirconium, and a source of an yttrium, by using a dipivaloyl meta-NETO complex for coincidence, the class and reaction rate of a thin film deposit reaction and a by-product are made to approximate mutually, and there is little residue, and it is homogeneous and aims at forming the electrode thin film of high performance.

[0016]

Furthermore, by use what be obtained by the predetermined synthesis method as a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, highly, it be few, and the residue after evaporation lessen generation and mixing of foreign matter gas other than a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, for example, the one half solution by-product of a raw material, a carbon system compound, etc., and advance the reaction on the front face of a substrate to homogeneity, and evaporation effectiveness aim at deposit the electrode thin film which consist of a very fine

particle to which particle size be mostly equal .

[0017]

Moreover, since it is chemically stable compared with ruthenium oxide, if fully stabilized zirconia makes [ many ] the amount of fully stabilized zirconia of a ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode, it will be thought that the chemical stability of an electrode thin film improves. Although the speed of response of an oxygen sensor becomes slow or disadvantageous points, like electromotive force and the limiting current become small are predicted when there are few amounts of ruthenium oxide, when chemical stability is important (for example, more than the fused lead-bismuth environment where corrosive is high), the engine performance as an electrode can be demonstrated. The purpose of this invention proposes the operation of the electrode for solid electrolytes which makes fully stabilized zirconia the main phase under the environment where such chemical stability is required.

[0018]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention persons completed header this invention for the homogeneity distribution to ruthenium oxide on particle level being possible in a stabilization zirconium dioxide with the organic metal CVD method. That is, the electrode for solid electrolytes concerning this invention is characterized by forming the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which it has [ electrode ] the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm - 100 micrometers, and made the homogeneity distribution of an yttrium fully-stabilized-zirconia phase and the ruthenium oxide phase carry out mutually on particle level in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent.

[0019]

As for said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode, in the electrode for solid electrolytes concerning this invention, it is desirable to have formed the volume ratio of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase in - (5/95) (99/1).

[0020]

Moreover, the electrode for solid electrolytes concerning this invention is characterized by forming the ruthenium oxide electrode which has the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm - 100 micrometers in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent. Here, as for said ruthenium oxide electrode, it is desirable that it is what has the thin film fine structure formed in the oxygen gas content ambient atmosphere with the organic metal CVD method by using a ruthenium organometallic complex as a raw material. Here, it is not limited to the membrane formation approach that what is necessary is just the thin film fine structure which consists of a very fine particle equivalent to this as an example of representation the thin film fine structure acquired by the organic metal CVD method, especially the thin film fine structure which consists of very fine particles equivalent to the composite film in the interface of a substrate and a thin film as the thin film fine structure.

[0021]

As for the solid electrolyte substrate which formed the solid electrolyte substrate in which said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode was formed, or said ruthenium oxide electrode, in the electrode for solid electrolytes furthermore built over this invention, it is desirable that it is the configuration member of an oxygen sensor or a fuel cell.

[0022]

Moreover, the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes concerning this invention The process which carries out the heating evaporation of a ruthenium organometallic complex, a zirconium organometallic complex, and the yttrium organometallic complex, respectively, The process which conveys said each organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent with oxygen gas, The ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which has the thin film fine structure which becomes the front face of said solid electrolyte substrate heated to predetermined temperature from the mixed phase of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase, and consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly It is characterized by having the process formed with an organic metal CVD method.

[0023]

A manufacture approach characterizes by to have the process of the electrode for solid electrolytes concerning this invention which carries out the heating evaporation of the ruthenium organometallic complex, the process which convey said ruthenium organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid-electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a

stabilizing agent with oxygen gas, and the process which form the ruthenium-oxide electrode which has the thin film fine structure which consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly in the front face of said solid-electrolyte substrate which heated to predetermined temperature with an organic metal CVD method. [0024]

It is desirable to use a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as said ruthenium organometallic complex, and to use a dipivaloyl meta-NETO zirconium as said zirconium organometallic complex by the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes concerning this invention, and to use a dipivaloyl meta-NETO yttrium as said yttrium organometallic complex. [0025]

It is desirable to use the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced to make ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and to compound a dipivaloyl meta-NETO ruthenium by the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes furthermore built over this invention, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, refined by sublimation further, and was obtained as said ruthenium organometallic complex. [0026]

Operation of the electrode for solid electrolytes concerning this invention is characterized by using the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which makes an yttrium fully-stabilized-zirconia phase the main phase with said electrode for solid electrolytes in corrosive molten metal. [0027]

[Embodiment of the Invention]

Although an operation gestalt and an example are shown about this invention and being hereafter explained to a detail, this invention is limited to these publications and interpreted. [0028]

The procedure which forms a ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode (henceforth a "composite electrode") on a solid electrolyte substrate hereafter using the CVD membrane formation equipment shown in drawing 1 is explained. The manufacturing installation of drawing 1 is an example. This CVD membrane formation equipment is equipped with the source 1 of the generation of gas of inert gas or oxygen gas, the quantity-of-gas-flow controller 2, the feeding tubing 3 equipped with the heating unit, the raw material container 4, the reaction chamber 5 equipped with the heating unit, an exhauster 6, and the substrate attaching part 7. [0029]

Source of the generation of gas 1a supplies the inert gas which is carrier gas. Source of the generation of gas 1b supplies oxygen gas. In case quantity-of-gas-flow controller 2a, 2b, and 2c supply the inert gas generated in source of the generation of gas 1a, such as an argon and nitrogen gas, to the feeding tubing 3a, 3b, and 3c, respectively, they control the flow rate of carrier gas required for each material gas supply pipes 3a, 3b, and 3c, respectively. The feeding tubing 3a, 3b, and 3c is equipped with a heating unit, heats each raw material laid in the raw material containers 4a, 4b, and 4c installed in the interior, and each raw material container to predetermined temperature, makes each raw material evaporate, and supplies each raw material with carrier gas in a reaction chamber 5. The oxygen gas which coincidence was made to generate in source of the generation of gas 1b is heated by 3d of material gas supply pipes, and it supplies in a reaction chamber 5. The inside of a reaction chamber 5 is decompressed by the predetermined pressure with the exhaust air means 6. A substrate 8 is laid in the substrate attaching part 7 installed in the reaction chamber 5, and a substrate 8 is heated by predetermined temperature by the heating unit of a reaction chamber 5. [0030]

As a raw material, a ruthenium organometallic complex, a zirconium organometallic complex, and an yttrium organometallic complex are used. Here, it is desirable to consider as a JIPIPAROIRUMETANETO ruthenium, a dipivaloyl meta-NETO zirconium, and a dipivaloyl meta-NETO yttrium as each organometallic complex, it pays these raw materials to each raw material container, and lays each raw material containers 4a, 4b, and 4c in each feeding tubing 3a and 3b and 3c. [0031]

As for a raw material, it is desirable that a dipivaloyl meta-NETO complex arranges and uses all the raw materials of the source of a ruthenium, the source of a zirconium, and the source of an yttrium with a dipivaloyl meta-NETO complex desirable still more preferably as above-mentioned. It is thought that the residue in a thin film can also be lessened that the class and reaction rate of a thin film deposit reaction and a by-product approximate, and it is easy to obtain a homogeneity thin film by arranging a raw material. A dipivaloyl meta-NETO complex belongs to beta-diketone complex ( $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$ ). For example, in order that the acetylacetonate ruthenium ( $Ru_3(acac)_3$ ) belonging to the same beta-diketone complex may obtain required vapor pressure as compared with a dipivaloyl meta-NETO ruthenium ( $Ru_3(dpm)_3$ ), whenever [ high stoving temperature ] is needed. On the other hand, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium can set up lower than an

acetylacetonate ruthenium whenever [ for making it evaporate / stoving temperature ], and does not almost have the residue after evaporation, either. Therefore, the utilization ratio of a raw material becomes high.

[0032]

It is more desirable to use the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced to make ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and to compound a dipivaloyl meta-NETO ruthenium in this invention, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation. The oxidative degradation in the middle of synthetic does not happen by the reflux under nitrogen-gas-atmosphere mind, but the dipivaloyl meta-NETO ruthenium obtained by the above-mentioned process has little content of a by-product. Therefore, evaporation effectiveness is high and there is little residue after evaporation. Moreover, since there are few contents of a by-product, the decomposition before substrate attainment will decrease, and a dipivaloyl [ with still high purity ] meta-NETO ruthenium will be supplied to a substrate front face. Furthermore, since there are few the foreign matter gas resulting from decomposition of a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, for example, the one half solution by-product of a raw material, carbon system compounds, etc., the reaction on the front face of a substrate progresses to homogeneity, and it becomes possible to deposit of it the composite electrode thin film which consists of a particle to which particle size was equal.

[0033]

It is under nitrogen-gas-atmosphere mind, for example, 100–230 degrees C, reflux conditions are 120–210 degrees C, and are 18 – 22 hours preferably for 15 to 25 hours. Moreover, as an alkaline reaction accelerator, a sodium hydrogencarbonate, a potassium hydrogencarbonate, etc. can be illustrated, for example.

[0034]

The pan of the inactive quality of the material is chosen to each organometallic complex, for example, let a raw material pan be a quartz boat.

[0035]

In addition, although drawing 1 described the approach to which each dipivaloyl meta-NETO complex is made to sublimate, each dipivaloyl meta-NETO complex may be dissolved in an organic solvent, for example, ethanol, it may contain in an evaporation container, and a raw material steam may be introduced into a reaction chamber 5 by bubbling.

[0036]

Next, let the inside of a reaction chamber 5 be a predetermined pressure with the exhaust air means 6. 13–4000Pa of pressures is preferably set to 13–70Pa.

[0037]

A reaction chamber 5 is heated and the substrate 8 laid in the substrate attaching part 7 is heated to predetermined temperature. Substrate temperature is made into 400–800 degrees C.

[0038]

Let a substrate be the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent. As a stabilizing agent, it is desirable that they are metallic oxides, such as magnesium oxide, a calcium oxide, an oxidization yttrium, scandium oxide, or cerium oxide. The zirconium dioxide containing a stabilizing agent is a stabilization zirconium dioxide (fully stabilized zirconia) or a partial stabilization zirconium dioxide (partially stabilized zirconia).

[0039]

Next, the feeding tubing 3 is heated and the raw materials 4a, 4b, and 4c in a raw material container are heated. Whenever [ each raw material stoving temperature ] is made into 140–270 degrees C. In order to obtain a desired evaporation rate, whenever [ raw material stoving temperature ] is adjusted suitably.

[0040]

Next, inert gas, for example, argon gas, and nitrogen gas are supplied to the feeding tubing 3a, 3b, and 3c through quantity-of-gas-flow controller 2a, 2b, and 2c from source of the generation of gas 1a. Moreover, oxygen gas is supplied to 3d of feeding tubing through quantity-of-gas-flow controller 2d from source of the generation of gas 1b. Oxygen gas is heated with 3d of feeding tubing, in order to unite with the temperature of the carrier gas of each raw material. In order to ensure mixing with the inert gas and oxygen gas containing the raw material evaporated as the inert gas and oxygen gas containing the vaporized raw material may be separately introduced in a reaction chamber or drawing 1 showed, just before introducing into a substrate, you may mix and supply. The flow rate of inert gas and oxygen gas adjusts whenever [ flow rate / of the inert gas supplied to each feeding tubing /, or stoving temperature / of each raw material ], respectively, in order to adjust suitably and to control by the magnitude of a reaction chamber 5, or magnitude of a substrate the presentation of the film which it is going to obtain.

[0041]

The inert gas and oxygen gas containing the vaporized raw material are sent in a reaction chamber 5, and are

introduced into the heated substrate front face. In addition, since the reaction chamber 5 is set as temperature higher than piping which reaches feeding tubing and a reaction chamber, a raw material does not condense and solidify it on the way.

[0042]

Each raw material which arrived at the substrate front face is pyrolyzed, ruthenium oxide and fully stabilized zirconia deposit on a substrate under oxygen existence at coincidence, and a composite electrode thin film is formed.

[0043]

In addition, theoretically, even if the dipivaloyl meta-NETO complex which is a raw material does not introduce oxygen, it can deposit a metallic oxide. However, since a carbon atom is contained, if oxygen is consumed by carbonaceous combustion, it will be in reduced condition, and there is a possibility that the oxide of an oxygen deficiency may become easy to deposit, and impurities, such as carbon, may mix into a composite electrode. Therefore, it is desirable to introduce oxygen gas within limits which prevent these.

[0044]

Moreover, since the inside of a reaction chamber 5 is made into reducing atmosphere with an organic solvent when a dipivaloyl meta-NETO complex is dissolved in an organic solvent and a raw material steam is introduced by bubbling, the need of introducing much oxygen arises. Since the oxide of an oxygen deficiency becomes easy to deposit and it becomes easy to mix impurities, such as carbon, into a composite electrode, make it therefore, more more desirable to evaporate a dipivaloyl meta-NETO complex by sublimation.

[0045]

Thus, the obtained composite electrode has the thin film fine structure which becomes the front face of a solid electrolyte substrate from the very fine particle of homogeneity particle size mostly, and has the structure in which the yttrium fully-stabilized-zirconia phase and the ruthenium oxide phase carried out homogeneity distribution mutually on particle level. Namely, the yttrium fully-stabilized-zirconia very fine particle of an approximation presentation is in that the distributed condition at this time is the same as that of the ruthenium oxide very fine particle and solid electrolyte substrate which play a role of an electrode, or the condition which deposited on the front face of a solid electrolyte substrate in the condition of having been mixed with homogeneity on particle level.

[0046]

In addition, without ruthenium oxide and yttrium fully stabilized zirconia generating as a separate particle, ruthenium oxide and yttrium fully stabilized zirconia shall be contained in the same particle by the grain growth mechanism by the CVD method, and the composite electrode of this invention shall include according to it the case where it consists of this particle.

[0047]

At this time, since the touch area of a ruthenium oxide very fine particle and an yttrium fully-stabilized-zirconia very fine particle is very large, it has the thin film fine structure by which the interfacial resistance of a solid electrolyte substrate-electrode is reduced. The thin film fine structure which advances raw material decomposition to homogeneity on a solid electrolyte substrate, and consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium of a further predetermined high grade while decline in the raw material utilization ratio by side reaction advance in raw material conveyance etc. is suppressed is acquired.

[0048]

The composite electrode which has such the fine structure does not have change in the fine structure, even if long duration use is carried out with high operating temperature, and it does not have property degradation. Moreover, the increment in interfacial resistance of a solid electrolyte substrate-electrode is controlled. The particle size of each particle of the ruthenium oxide which constitutes the composite film, or fully stabilized zirconia is possible from the cluster which consists of a number atom to a dozens of micrometers particle. That is, the composite film is constituted by the particle from 1nm to about 100 micrometers although influenced by membrane formation conditions. The touch area of ruthenium oxide and fully stabilized zirconia can be increased by leaps and bounds on a solid electrolyte substrate as compared with the case where a ruthenium oxide thin film is deposited, by making a composite electrode into the thin film fine structure which 1nm - 100 micrometers of mean particle diameter become from the uniform particle whose mean particle diameter is 1nm - 50 micrometers more preferably.

[0049]

Thus, when two or more raw materials with a CVD method are deposited in coincidence, particle growth is controlled among each phase of the nucleation and particle growth included in the usual deposit process, and a thin film can be made to form by the very fine particle with a very small particle size as compared with an independent phase. When a raw material reaches near the different-species particle, this is not to result in particle growth but for nucleation to happen, even if a decomposition reaction advances on a particle front face

in [ for example, when / when a ruthenium raw material reaches near the zirconia particle or when a zirconium raw material reaches near the ruthenium oxide particle ]. Moreover, it is because the particle growth by junction between particles of the same kind is also sharply controlled by being intermingled with the different-species particle.

[0050]

Therefore, adoption of a CVD method has contributed greatly the touch area of ruthenium oxide and fully stabilized zirconia to increasing. Namely, if the mixed paste of ruthenium oxide-fully stabilized zirconia is compared with the approach which can be burned, since it can consider as the thin film fine structure which consists of particles with a uniform and more detailed particle size it is possible in increasing the area equivalent to the above-mentioned contact section, and can be burned further, the effect of the solvent evaporation at the time, a lipobolite ghost, etc. is eliminated, and demand characteristics, such as original high conductivity which this electrode has, high corrosion resistance, and high catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule, are demonstrated — things can be carried out.

[0051]

Moreover, if it compares with solution methods, such as a sol gel process, electrode formation is possible with adhesion sufficient moreover at low temperature, the effect of the solvent evaporation at the time of sintering, a lipobolite ghost, etc. can be eliminated, and the property of electrode original can be demonstrated.

[0052]

As for the composite electrode formed in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent, it is desirable to have the following presentation. namely, a composite electrode — the volume ratio of the viewpoint of low-temperature actuation nature and high-speed responsibility to a ruthenium oxide phase, and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase — (5/95) (99/1) — it is preferably desirable — (20/80) (95/5) and to form in — (50/50) (95/5) more preferably. This volume ratio can be freely controlled by the evaporation temperature of a raw material, a carrier gas flow rate, etc.

[0053]

Moreover, when it is the presentation to which a yttria-stabilized-zirconia phase turns into the main phase, especially the presentation to which the volume ratio of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase becomes — (1/99) (20/80), and chemical stability is important (for example, more than the fused lead-bismuth environment where corrosive is high), the engine performance as an electrode can be demonstrated. It is because the chemical stability of an electrode thin film will improve if fully stabilized zirconia makes [ many ] the amount of fully stabilized zirconia of a ruthenium oxide-fully-stabilized-zirconia composite electrode, since it is chemically stable compared with ruthenium oxide. However, since the speed of response of an oxygen sensor becomes slow or disadvantageous points, like electromotive force and the limiting current become small are predicted when there are few amounts of ruthenium oxide, it can use for the quantum of an oxygen density by producing a calibration curve beforehand. Therefore, it is suitable when using it under the environment where chemical stability is required.

[0054]

Since the composite electrode of this invention made the stabilization zirconium dioxide which is the presentation of a solid electrolyte substrate the thin film fine structure which carries out homogeneity distribution at the ruthenium oxide which is an electrode material, it is suitable especially as a configuration member of the oxygen sensor and fuel cell which are the field which uses the substrate in which this electrode was formed, at an elevated temperature as above-mentioned.

[0055]

In addition, thickness of an electrode is made into the optimal thickness, for example, 100nm — 200 micrometers, with the configuration of a solid electrolyte oxygen sensor or a solid oxide fuel cell, magnitude, etc. Moreover, you may be thickness 1 micrometer or less like the example mentioned later. Thickness can be controlled by conditions, such as the amount of supply of a raw material, and membrane formation time amount.

[0056]

In this operation gestalt, what has the thin film fine structure which consists of a very fine particle very much like the thin film fine structure which may be the ruthenium oxide electrode which has the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm — 100 micrometers, and was formed in the front face of a ruthenium oxide single phase thin film, especially a solid electrolyte substrate in the oxygen gas content ambient atmosphere with the organic metal CVD method by using a ruthenium organometallic complex as a raw material especially in this case is good. Since the grain child who looks at a front face by the SEM image of drawing 6 about a ruthenium oxide electrode is coarse, the engine performance is apparently considered to be bad, but in the CVD method, even if it is common on the part near a substrate, and a membranous front face that a detailed organization changes and a SEM image (surface image) looks coarse, the very detailed particle is generating to the interface with a substrate, and good interface

electrical conductivity is obtained. In addition, if yttria stabilized zirconia is mixed, a particle will become fine and the performance degradation by the amount of ruthenium oxide decreasing and improvement in the engine performance by a particle becoming fine will take place to coincidence. this invention persons are guessing it because this factor has balanced that no interface conductivity is changeless in the example mentioned later, and it is almost changeless at the 20 – 100% of the amounts of ruthenium oxide.

[0057]

[Example]

(Evaporation test of a raw material)

Thermogravimetric analysis was performed by making into an example the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced making ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and compounding a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, flowed back within the limits of 155–200 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 20 hours, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation. A result is shown in drawing 2 . It began to sublime from near 140 degree C, and sublimated completely near 230 degree C so that clearly from a thermogravimetric curve. On the other hand, when the sublimation test same as an example of a comparison was performed, it was begun from near 200 degree C to sublime an acetylacetonate ruthenium ( $\text{Ru}_3(\text{acac})$ ), and sublimation was completed near 270 degree C. Similarly the result was shown in drawing 2 . Therefore, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium has a vapor pressure property higher than an acetylacetonate ruthenium at low temperature. Moreover, since evaporation stability is good, there is little residue. This has suggested that a dipivaloyl meta-NETO ruthenium is stabilized and even a substrate reaches.

[0058]

Moreover, the thermogravimetric curve of the dipivaloyl meta-NETO zirconium ( $\text{Zr}_4(\text{dpm})$ ) used by this example and a dipivaloyl meta-NETO yttrium ( $\text{Y}(\text{dpm})_3$ ) (both FURUYA Metal) was shown in drawing 3 and drawing 4 , respectively. These raw materials also had little evaporation residue, and it was excellent in evaporation stability.

[0059]

(Example 1)

The composite electrode was formed on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate using the equipment of drawing 1 . The dipivaloyl meta-NETO ruthenium, the dipivaloyl meta-NETO zirconium, and the dipivaloyl meta-NETO yttrium were introduced all over the reaction chamber with oxygen gas by making an argon into carrier gas. Each carrier gas flow rate Dipivaloyl meta NETO ruthenium supply pipe (following  $F(\text{Ru})$ )  $4.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ , JIPIPAROIRUMETANETO zirconium supply pipe (following  $F(\text{Zr})$ )  $1.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ , Dipivaloyl meta NETO yttrium supply pipe (following  $F(\text{Y})$ )  $0.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ , the oxygen gas flow rate was set to  $3.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ , and formed membranes at the substrate temperature of 650 degrees C for 60 minutes. This film consisted of 92vol (s)%  $\text{RuO}_2$  and 8vol(s)% fully stabilized zirconia as a result of the component analysis by EPMA. This electrode thin film was made into the example 1.

[0060]

(Example 2)

On the same conditions as an example 1,  $F(\text{Ru})$  was replaced with  $3.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ , and membranes were formed. The obtained film consisted of 74vol%  $\text{RuO}_2$  and 26vol(s)% fully stabilized zirconia. This electrode thin film was made into the example 2.

[0061]

(Example 3)

The electrode thin film which consists only of ruthenium oxide on the same substrate was produced using the equipment of drawing 1 , and it considered as the example 3.

[0062]

(Example 1 of a comparison)

By paste baking, the ruthenium oxide electrode was produced on the same substrate, and it considered as the example 1 of a comparison.

[0063]

(Fine structure evaluation)

observation of the fine structure according to electronic \*\*\*\*\* (SEM) about the electrode of an example, and the homologous by the X diffraction (XRD) -- the law was performed. The result of SEM observation of an example 1 was shown in drawing 5 . The result of SEM observation of an example 3 was shown in drawing 6 . In the example 1 of drawing 5 , it turned out that the spherical particle with a diameter of about 10nm generated. The magnitude of the particle of an example 1 is the magnitude of 1/10 to 1/100 compared with the magnitude of the particle of the example 3 shown in drawing 6 . The example 2 also had the almost same fine structure as an example 1. This is because grain growth of a ruthenium oxide particle and a fully-stabilized-zirconia particle was controlled by composite-ization. Moreover, it checked by XRD that the film of an example 1 and an example

2 was a mixed phase which consists of a ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) phase and a fully-stabilized-zirconia phase. In addition, the example 1 and the example 2 of thickness were about 400nm. In addition, the thin film of an example 3 was formed of the very detailed particle in the interface with a substrate. Moreover, the thin film of the example 1 of a comparison had a very large particle size as compared with examples 1-3, and particle size was a number - 10 microns of numbers also in the direction of thickness. Moreover, in the example, it was mutually in contact, the opening was seen between particles in the example 1 of a comparison to having been a very precise electrode, and particles were \*\*\*\* electrodes. It was difficult to form a precise electrode by about several microns thickness in the example 1 of a comparison.

[0064]

(Electrical-characteristics evaluation)

Lead wire was attached to the front face of the electrode which consists of a composite electrode of examples 1 and 2, and ruthenium oxide of an example 3, and complex impedance by the alternating current impedance method was evaluated.

[0065]

The Cole Cole plot of an example 1 was shown in drawing 7. This drawing shows that there are about three semicircles. The small semicircle near a zero ( $C=10^{-12}F$ ) is not based on the class of electrode, and is the conductivity of the bulk of a stabilization zirconium dioxide substrate. The semicircle ( $C=3.2 \times 10^{-10}F$ ) of the continuing right-hand side shows the conductivity of the grain boundary component of a substrate. The quarter circle ( $C=2.98 \times 10^{-6}F$ ) of the continuing right-hand side shows the conductivity of the interface component of a substrate and an electrode. In the example 1, it turns out that it is greatly dependent on the class of electrode, and the electrode interface reaction is advancing very easily since the quarter circle resulting from electrode interfacial resistance ( $C=2.98 \times 10^{-6}F$ ) is small and the conductivity of the interface component of a substrate and an electrode is large. This originates in the area of the part which catches oxygen ionic conduction in a composite electrode being very large as the column of fine structure observation described it.

[0066]

The result evaluated about the temperature dependence of the electrode interfacial resistance component of an electrode was shown in drawing 8 about examples 1-3. The composite electrode of an example 1 and an example 2 had electrical conductivity higher than the example 3 in all temperature requirements, and it turned out that the electrical conductivity of 10 times or more is shown. That is, it turns out as an electrode very sensitive to oxygen ionic conduction that the example is suitable.

[0067]

Moreover, since it consisted of only oxides, use in metal melt, such as melting Pb-Bi, was also possible.

[0068]

(Example 4)

240-300 degrees C was made to heat and evaporate each raw material under reduced pressure (0.4kPa) using the same raw material as an example 1, and it introduced into the coil with oxygen gas by making an argon into carrier gas. The film presentation was controlled by raw material evaporation temperature. To the substrate, membranes were formed for 15 minutes at the substrate temperature of 650 degrees C using the YSZ (8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sintered compact. About the obtained film, evaluation of the electrical characteristics by SEM observation and transmission electron microscope (TEM) observation, direct current anodizing, and AC impedance method and the operational test of an oxygen shade cel were performed.

[0069]

The surface transmission image by TEM observation was shown in drawing 9. Moreover, the membranous cross-section SEM photograph was shown in drawing 10. The obtained composite film had the fine structure which the detailed spherical particle generated densely, and was 50-80nm. The membranous cross-section SEM photograph showed that the film was forming membranes precisely.

[0070]

The analysis by XPS (photoelectron spectroscopy equipment) showed that Ru in the Ru-YSZ film existed as RuO<sub>2</sub>.

[0071]

(Example 5)

The RuO<sub>2</sub>-YSZ composite film was formed on the same membrane formation conditions as an example 4 except having changed the concentration of each material gas and having formed membranes. The concentration of each material gas was controlled by adjusting each raw material evaporation temperature. Change of the electrode / YSZ interface conductivity when changing the presentation of the RuO<sub>2</sub>-YSZ composite film is shown in drawing 11. It is thought that it became max by 15-20vol%RuO<sub>2</sub> because the touch area between the different-species particles in the inside of the film became max near this. Moreover, the property almost equivalent to the composite film was able to be acquired also about the thin film of 100vol%RuO<sub>2</sub>. However, in less than two 5vol%RuO, decline in interface conductivity was seen.

[0072]

The oxygen shade cell shown in drawing 12 was produced. Aging of the electromotive force of the oxygen density cell when changing an oxygen density to drawing 13 in 923K was shown. The data when considering as 20 and 50,100RuO<sub>2</sub>vol% also united and put the presentation of a RuO<sub>2</sub>-YSZ composite electrode on drawing 13. The oxygen shade cell using the RuO<sub>2</sub>-YSZ composite electrode of these presentations showed the electromotive force which follows the formula of Nernst above 550 degrees C. The speed of response in 650 more degrees C had the very quick speed of response in 10–20s. Moreover, repeat stability was also good. Also about the thin film of 100vol%RuO<sub>2</sub>, the property almost equivalent to the composite film was able to be acquired.

[0073]

[Effect of the Invention]

When using fully stabilized zirconia for an oxygen sensor or a solid oxide fuel cell, a motion of very few oxygen ion can also be taken out as a signal, and, as for the composite electrode manufactured by this invention, enables actuation at low temperature. This increases the touch area by leaps and bounds by making the mixed phase which made ruthenium oxide carry out homogeneity distribution of the fully stabilized zirconia on particle level form, and realizes sensitive-ization of oxygen ionic conduction by reducing resistance of an electrode and a fully-stabilized-zirconia interface remarkably.

[0074]

Since the electrode of this invention chose ruthenium oxide with metal-proof melt nature as an electrode material, it can offer the solid oxide type oxygen sensor which can carry out the quantum of the oxygen density in metallic-sodium melt metallurgy group bismuth lead melt very sensitively. At this time, the electromotive force as a theoretical value can be acquired at about 550-degree C low temperature. Moreover, a speed of response is very quick. Moreover, repeat stability was also good. Since the result as a theoretical value is obtained at low temperature, it can be used for exhaust gas sensors, such as not only the solid oxide type oxygen sensor operated at 700–800 degrees C but an automobile which is an electrolytic current method pin center, large. Furthermore, it can be used for the oxygen sensor in the molten metal containing the oxygen sensor in molten metal especially lead, and a bismuth.

[0075]

Moreover, in this invention, considering as the ruthenium oxide which has the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm – 100 micrometers about the electrode for solid electrolytes can also obtain high interface electrical conductivity, and it has low-temperature actuation nature and high-speed responsibility. Like the thin film fine structure formed especially by the MOCVD method, even if it is a ruthenium oxide independent phase, low-temperature actuation nature and high-speed responsibility are acquired, because the particle of the interface part of a substrate and an electrode considers as a very detailed particle.

[0076]

Moreover, since the composite electrode was formed with the organic metal CVD method in this invention, it made it possible to fully demonstrate demand characteristics, such as original high conductivity which the area which forms in the thin film fine structure which consists of a very fine particle to which particle size was equal, and is equivalent to the contact section is increased to the maximum extent, and this electrode has, high corrosion resistance, and high catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule. Even if it compares adoption of a CVD method with solution methods, such as a method of burning a paste, and a sol gel process, it contributes to quality improvement of an electrode, and increase-ization of a touch area.

[0077]

Furthermore, as the source of a ruthenium, the source of a zirconium, and a source of an yttrium, since a dipivaloyl meta-NETO complex is used for coincidence, the class and reaction rate of a thin film deposit reaction and a by-product are made to approximate mutually, there is little residue, it is homogeneous and it is possible to form the electrode thin film of high performance.

[0078]

Furthermore, it was possible to have deposited the thin film with which evaporation effectiveness consists of a very fine particle to which there was little residue after evaporation, foreign matter gas other than a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, for example, the one half solution by-product of a raw material, a carbon system compound, etc. were lessened, the reaction on the front face of a substrate was advanced to homogeneity, and particle size was mostly equal highly by use what was obtained by the predetermined synthesis method as a dipivaloyl meta-NETO ruthenium.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram having shown one gestalt of the manufacturing installation used for formation of the electrode for solid electrolytes by the example of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and is a showing [ two examples, Ru (dpm)<sub>3</sub> and Ru (acac)<sub>3</sub>, ] thing.

[Drawing 3] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and is a showing [ Zr (dpm)<sup>4</sup> ] thing.

[Drawing 4] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and is a showing [ Y(dpm)<sup>3</sup> ] thing.

[Drawing 5] It is drawing (image) showing the electron microscope photograph of the electrode of an example 1.

[Drawing 6] It is drawing (image) showing the electron microscope photograph of the electrode of an example 3.

[Drawing 7] It is the Cole Cole plot of the electrode of an example 1.

[Drawing 8] It is drawing showing the temperature characteristic of the electrical conductivity in an electrode-solid electrolyte interface, and an example 1, an example 2, and an example 3 are shown, respectively.

[Drawing 9] It is drawing showing the surface transmission image by TEM observation of the sample of an example 4.

[Drawing 10] It is drawing showing the image of the cross-section SEM photograph of the sample of an example 4.

[Drawing 11] It is drawing showing change of the electrode / YSZ interface conductivity by the presentation of the RuO<sub>2</sub>-YSZ composite film.

[Drawing 12] It is the conceptual diagram showing one gestalt of the configuration of the oxygen shade cel using the RuO<sub>2</sub>-YSZ composite film.

[Drawing 13] It is drawing showing change of the electromotive force of the oxygen density cel when changing an oxygen density in 923K.

[Description of Notations]

1a, an inert gas generation source

1b, an oxygen gas generation source

2, a quantity-of-gas-flow controller

3, feeding tubing

4, a raw material container, and a raw material

5 Reaction chamber

6, an exhaust air means

7, a substrate attaching part

8 Substrate

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**WRITTEN AMENDMENT**

[Procedure revision]

[Filing Date] July 10, Heisei 15 (2003. 7.10)

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Addition

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1]

The electrode for solid electrolytes characterized by forming the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which it has [ electrode ] the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm - 100 micrometers, and made the homogeneity distribution of an yttrium fully-stabilized-zirconia phase and the ruthenium oxide phase carry out mutually on particle level in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent.

[Claim 2]

Said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode is an electrode for solid electrolytes according to claim 1 characterized by forming the volume ratio of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase in - (5/95) (99/1).

[Claim 3]

The electrode for solid electrolytes characterized by forming the ruthenium oxide electrode which has the thin film fine structure which mean particle diameter becomes from the very fine particle of homogeneity particle size mostly by 1nm - 100 micrometers in the front face of the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent.

[Claim 4]

Said ruthenium oxide electrode is an electrode for solid electrolytes according to claim 3 characterized by having the thin film fine structure formed in the oxygen gas content ambient atmosphere with the organic metal CVD method (MOCVD law) by using a ruthenium organometallic complex as a raw material.

[Claim 5]

The solid electrolyte substrate in which the solid electrolyte substrate in which said ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode was formed, or said ruthenium oxide electrode was formed is an electrode for solid electrolytes according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by being the configuration member of an oxygen sensor or a fuel cell.

[Claim 6]

The process which carries out the heating evaporation of a ruthenium organometallic complex, a zirconium organometallic complex, and the yttrium organometallic complex, respectively, The process which conveys said each organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent with oxygen gas, The ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which has the thin film fine structure which becomes the front face of said solid electrolyte substrate heated to predetermined temperature from the mixed phase of a ruthenium oxide phase and an yttrium fully-stabilized-zirconia phase, and consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes characterized by having the process formed with an organic metal CVD method.

[Claim 7]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes characterized by to have the process which carries out the heating evaporation of the ruthenium organometallic complex, the process which convey said ruthenium organometallic complex which made inert gas evaporate as carrier gas to up to the solid-electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent

with oxygen gas, and the process which form the ruthenium-oxide electrode which has the thin film fine structure which consists of a very fine particle of homogeneity particle size mostly in the front face of said solid-electrolyte substrate heated to predetermined temperature with an organic metal CVD method.

[Claim 8]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes according to claim 6 or 7 characterized by using a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as said ruthenium organometallic complex, and using a dipivaloyl meta-NETO zirconium as said zirconium organometallic complex, and using a dipivaloyl meta-NETO yttrium as said yttrium organometallic complex.

[Claim 9]

The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes according to claim 6, 7, or 8 characterized by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced making ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and compounding a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, refined by sublimation further, and was obtained as said ruthenium organometallic complex.

[Claim 10]

Operation of the electrode for solid electrolytes characterized by using the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which makes an yttrium fully-stabilized-zirconia phase the main phase with the electrode for solid electrolytes according to claim 1 in corrosive molten metal.

[Claim 11]

The solid oxide type oxygen sensor characterized by forming the electrode of a sensor with the electrode for solid electrolytes according to claim 1, 2, 3, 4, or 5, and generating the electromotive force as a theoretical value mostly in 550 degrees C.

[Claim 12]

The exhaust gas sensor characterized by forming the electrode of a sensor with the electrode for solid electrolytes according to claim 1, 2, 3, 4, or 5.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0001

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the electrode for solid electrolytes of oxygen ion conductivity applied to a solid oxide type oxygen sensor, a solid oxide fuel cell, etc., and its manufacture approach list at the operation. Furthermore, the solid oxide type oxygen sensor and exhaust gas sensor using it are attained to.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0026

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0026]

Operation of the electrode for solid electrolytes concerning this invention is characterized by using the ruthenium oxide-yttrium fully-stabilized-zirconia composite electrode which makes an yttrium fully-stabilized-zirconia phase the main phase with said electrode for solid electrolytes in corrosive molten metal. Moreover, the solid oxide type oxygen sensor concerning this invention forms the electrode of a sensor with the above-mentioned electrode for solid electrolytes concerning this invention, and is characterized by generating the electromotive force as a theoretical value mostly in 550 degrees C. Furthermore, the exhaust gas sensor concerning this invention is characterized by forming the electrode of a sensor with the electrode for solid electrolytes concerning this invention.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0074

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0074]

Since the electrode of this invention chose ruthenium oxide with metal-proof melt nature as an electrode material, it can offer the solid oxide type oxygen sensor which can carry out the quantum of the oxygen density in metallic-sodium melt metallurgy group bismuth lead melt very sensitively. At this time, the electromotive force

as a theoretical value can be acquired at about 550-degree C low temperature. Moreover, a speed of response is very quick. Moreover, repeat stability was also good. Since the result as a theoretical value is obtained at low temperature, it can be used for exhaust gas sensors, such as not only the solid oxide type oxygen sensor operated at 700–800 degrees C but an automobile which is a limiting current method sensor. Furthermore, it can be used for the oxygen sensor in the molten metal containing the oxygen sensor in molten metal especially lead, and a bismuth.

[Procedure amendment 6]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] drawing 2

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[Drawing 2] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and two examples, Ru (dpm)<sub>3</sub> and Ru (acac)<sub>3</sub>, are shown.

[Procedure amendment 7]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] drawing 3

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[Drawing 3] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and Zr (dpm)<sub>4</sub> is shown.

[Procedure amendment 8]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] drawing 4

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[Drawing 4] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and Y(dpm)<sub>3</sub> is shown.

[Translation done.]

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

HO1M 4/86  
GO1N 27/409  
GO1N 27/41  
GO1N 27/419  
HO1M 4/86

HO1M 4/86 T  
HO1M 4/88 T  
HO1M 4/90 B  
HO1M 8/02 K  
GO1N 27/46 325K

2G004  
5H018  
5H026

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-79119 (P2003-79119)  
(22) 出願日 平成15年3月20日 (2003. 3. 20)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-210596 (P2002-210596)  
(32) 優先日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年3月26日 社団法人日本セラミック協会主催の「2002年年会 (関西大学)」にて発表

(71) 出願人 593078774  
後藤 孝  
宮城県仙台市太白区郡山6丁目5-8-2  
O5

(71) 出願人 502101445  
木村 禎一  
宮城県仙台市青葉区国見6-27-1

(71) 出願人 000136561  
株式会社フルヤ金属  
東京都豊島区南大塚2丁目37番5号

(74) 代理人 100115794  
弁理士 今下 勝博

(74) 代理人 100119677  
弁理士 岡田 賢治

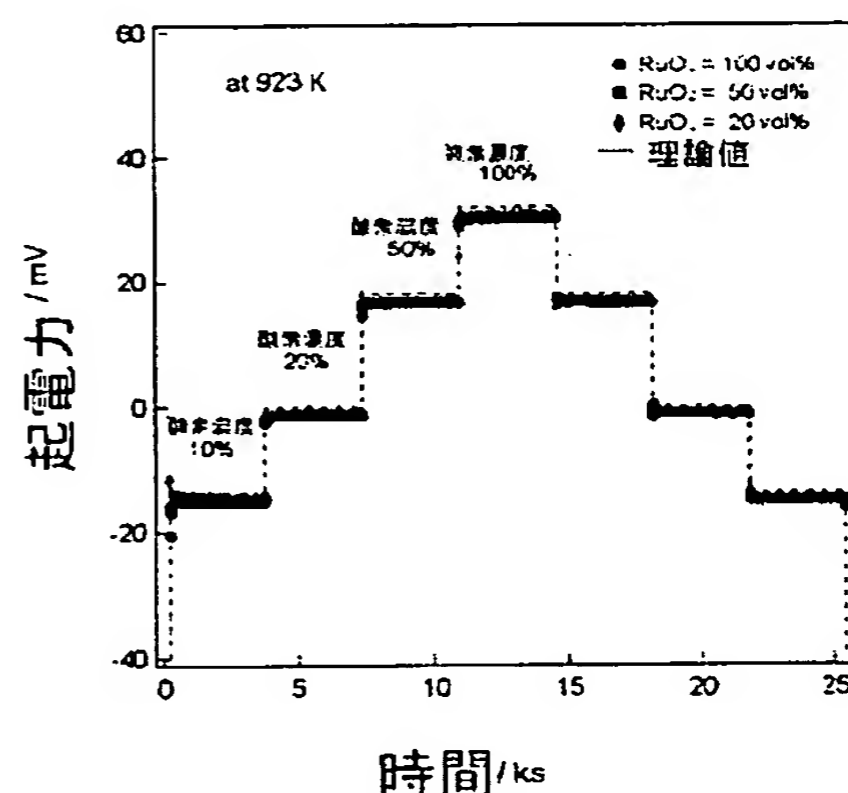
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質用電極、その製造方法、その使用方法並びに固体電解質型酸素センサー及び排ガスセンサー

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、酸化ルテニウム微粒子と安定化ジルコニア微粒子とが均一に分散した薄膜微細構造とすることでそれぞれの粒子の接触面積を増大させて、広い温度範囲での酸素センサーや燃料電池の作動を可能とする、化学的に安定かつ酸素イオン伝導に敏感な固体電解質用電極、その製造方法及びその使用方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明に係る固体電解質用電極は、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が1nm～100μmでほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有し且つイットリウム安定化ジルコニア相と酸化ルテニウム相が粒子レベルで相互に均一分散させた酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が  $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  でほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有し且つイットリウム安定化ジルコニア相と酸化ルテニウム相とを粒子レベルで相互に均一分散させた酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成したことを特徴とする固体電解質用電極。

## 【請求項 2】

前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極は、酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との体積比を  $(5/95) \sim (99/1)$  に形成したことを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質用電極。

## 【請求項 3】

安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が  $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  でほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成したことを特徴とする固体電解質用電極。

## 【請求項 4】

前記酸化ルテニウム電極は、ルテニウム有機金属錯体を原料として有機金属 CVD 法 (MOCVD 法) により酸素ガス含有雰囲気にて形成した薄膜微細構造を有することを特徴とする請求項 3 記載の固体電解質用電極。

## 【請求項 5】

前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成した固体電解質基板若しくは前記酸化ルテニウム電極を形成した固体電解質基板は、酸素センサー又は燃料電池の構成部材であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の固体電解質用電極。

## 【請求項 6】

ルテニウム有機金属錯体、ジルコニウム有機金属錯体及びイットリウム有機金属錯体をそれぞれ加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記各有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面に酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との混合相からなり且つほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を有機金属 CVD 法により形成する工程とを有することを特徴とする固体電解質用電極の製造方法。

## 【請求項 7】

ルテニウム有機金属錯体を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記ルテニウム有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジ

ルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面にほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を有機金属 CVD 法により形成する工程とを有することを特徴とする固体電解質用電極の製造方法。

## 【請求項 8】

前記ルテニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートルテニウムを使用し、前記ジルコニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートジルコニウムを使用し、且つ前記イットリウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートイットリウムを使用することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の固体電解質用電極の製造方法。

## 【請求項 9】

三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して、窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製して得たジピバロイルメタネートルテニウムを前記ルテニウム有機金属錯体として使用することを特徴とする請求項 6、7 又は 8 記載の固体電解質用電極の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 記載の固体電解質用電極でイットリウム安定化ジルコニア相を主相とする酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を腐食性熔融金属中にて使用することを特徴とする固体電解質用電極の使用

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質型酸素センサー、固体電解質型燃料電池等に適用される酸素イオン伝導性の固体電解質用電極及びその製造方法並びにその使用方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

酸素イオン伝導性の固体電解質として、酸化ジルコニウムに酸化カルシウムまたは酸化イットリウム等の安定化剤を固溶させた材料が、一般に安定化ジルコニアとして用いられている。

## 【0003】

これらの固体電解質の作動温度は高いため、固体電解質型酸素センサーや固体電解質型燃料電池の電極材料には、高い伝導率と高い耐食性、酸素分子の解離反応に対する触媒活性をもつことが要求され、現在は白金などの貴金属が用いられている。

## 【0004】

一方、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) は電子伝導性を持つ金属酸化物であり、高い伝導率 ( $\sim 10^5\text{ S/cm}$ ) と

触媒活性を持つことから、新しい固体電解質用電極として期待される。ここで、固体電解質型酸素センサーの電極として酸化ルテニウムを用いた例としては、例えば特許文献1に開示されている。本公報では内側電極として酸化ルテニウムを使用している。そして、酸化ルテニウムをペーストにして高温で加熱焼き付けを行なって電極を形成させる。

【特許文献1】特開平8-122297号公報

【0005】

しかし、ペースト焼き付けによる酸化ルテニウム電極の形成法ではペースト中の酸化ルテニウム粒子の大きさが数〜数十ミクロンと大きく、その電極は膜厚方向に数〜数十ミクロンの粒子からなり、数ミクロン程度の膜厚の電極を形成する場合に膜厚制御が難しい。しかも焼き付け時の溶媒気化、残留炭化物等の影響を受けて、酸化ルテニウムが有する本来の高伝導率、高耐食性、酸素分子の解離反応に対する高触媒活性等の要求特性を発揮させることが難しく、固体電解質型酸素センサーの電極材料としては白金電極が現実に用いられている。

【0006】

しかし、白金電極は高温において白金粒子の焼結が次第に進行し、粒子が粗大化する問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従来から固体電解質として用いられている安定化ジルコニアは、高い酸素イオン伝導を得るために1000℃程度で作動させる必要がある。しかし、酸素イオン伝導が小さな温度領域においても、電極が酸素イオン伝導を敏感に捕捉することができれば、酸素センサーの作動温度の低減が達成できる。電極と安定化ジルコニア界面の抵抗が低ければ低いほど、その電極が酸素イオン伝導に敏感であるということが出来る。この抵抗値を低減するためには、電極と安定化ジルコニアの接触面積を増大させることが不可欠である。接触面積を増大させるために、例えば電極を構成する粒子の大きさを小さくして安定化ジルコニアと電極の密着性を高めることなどが試みられてきた。しかし、電極と安定化ジルコニアの接触面積を安定化ジルコニアの表面積以上に大きくすることは不可能である。

【0008】

また、固体電解質型酸素センサーを用いて金属ナトリウム融液や金属ビスマス鉛融液中の酸素濃度を定量しようとすると、電極金属の腐食や融液中への溶出によってセンサーの著しい劣化が見られる。特に白金電極では劣化が著しかった。このような化学的安定性に関する問題を解決するためには、金属よりも化学的に安定な金属酸化物からなる電極を製造する必要がある。

【0009】

固体電解質用電極材料は、高い導電性と耐熱性及び酸素分子の解離反応に対する触媒活性が要求される。この目

的に対して白金にかわる材料として電子伝導性をもつ酸化ルテニウムに興味をもたれる。さらに金属ナトリウム融液や金属ビスマス鉛融液中での安定性を酸化ルテニウムは有するものである。

【0010】

本発明の目的は、固体電解質用電極材料として所定の組成比で混合相とした酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極に着目し、コンポジット電極中における酸化ルテニウムと安定化ジルコニアの接触部に、従来の電極と安定化ジルコニアの接触部に相当する機能を担わせることによって、酸素イオン伝導を捕捉する部分の面積を飛躍的に増大せしめ、広い温度範囲での酸素センサーや燃料電池の作動を可能とする、化学的に安定かつ酸素イオン伝導に敏感な固体電解質用電極及びその製造方法を提供することにある。すなわち、酸化ルテニウム微粒子と安定化ジルコニア微粒子とが均一に分散した薄膜微細構造とすることでそれぞれの粒子の接触面積を増大させることを目的とする。

【0011】

特に電極材料として酸化ルテニウムを選択し、安定化ジルコニアとコンポジット化することで、高い導電性と耐熱性及び酸素分子の解離反応性を付与し、且つ耐金属融液性を付与することを目的とする。

【0012】

また、本発明の目的は、固体電解質用電極を平均粒径が1nm〜100μmでほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウムとすることで、上記酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極に近似した低温作動性及び高速応答性を有する固体電解質用電極を提供することである。特に、有機金属CVD法(MOCVD法)により形成される薄膜微細構造のように基板と電極との界面部分の粒子が非常に微細な粒子とすることで、酸化ルテニウム単独相であっても低温作動性及び高速応答性を得ることを目的とする。

【0013】

ここで、酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極若しくは酸化ルテニウム電極を有機金属CVD法により形成することで、粒径がほぼ揃った微細粒子からなる薄膜微細構造に形成して接触部に相当する面積を最大限に増大させ、且つこの電極が有する本来の高伝導率、高耐食性、酸素分子の解離反応に対する高触媒活性等の要求特性を十分に発揮させることを目的とする。

【0014】

有機金属CVD法とは、原料として有機金属を使用したCVD法である。ここでCVD(chemical vapor deposition、化学気相析出)法とは、反応系分子の気体あるいはこれと不活性の担体との混合気体を加熱した基板上に流し、加水分解、自己分解、光分解、酸化還元、置換等の反応による生成物を基板上に蒸着させる方法をいう。

## 【0015】

さらに、ルテニウム源、ジルコニウム源及びイットリウム源として、ジピバロイルメタネート錯体を同時に使用することで、薄膜析出反応、副生成物の種類及び反応速度を互いに近似させて、残留物が少なく、均質で高性能の電極薄膜を形成することを目的とする。

## 【0016】

さらに、ジピバロイルメタネートルテニウムとして、所定の合成法によって得られたものを使用することで、気化効率が高く気化後の残渣が少なく、ジピバロイルメタネートルテニウム以外の異物ガス、例えば原料の半分解副生成物、炭素系化合物等の生成・混入を少なくして、基板表面での反応を均質に進め、粒径がほぼ揃った微細粒子からなる電極薄膜を析出させることを目的とする。

## 【0017】

また、安定化ジルコニアは、酸化ルテニウムに比べて化学的に安定なため、酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極の安定化ジルコニア量を多くすると電極薄膜の化学的安定性は向上すると思われる。酸化ルテニウム量が少ない場合には、酸素センサーの応答速度が遅くなる、あるいは起電力・限界電流が小さくなるなどの不利な点は予測されるものの、化学的安定性が重要な場合（例えば溶融した鉛-ビスマス以上に腐食性が高い環境）において電極としての性能を発揮する。本発明の目的はこのような化学的安定性が要求される環境下にて安定化ジルコニアを主相とする固体電解質用電極の使用方法を提案するものである。

## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため本発明者らは、有機金属CVD法により、安定化酸化ジルコニウムを酸化ルテニウムに粒子レベルでの均一分散可能であることを見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明に係る固体電解質用電極は、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が1nm～100μmでほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有し且つイットリウム安定化ジルコニア相と酸化ルテニウム相とを粒子レベルで相互に均一分散させた酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成したことを特徴とする。

## 【0019】

本発明に係る固体電解質用電極では、前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極は、酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との体積比を(5/95)～(99/1)に形成したことが好ましい。

## 【0020】

また本発明に係る固体電解質用電極は、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が1nm～100μmで

ほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成したことを特徴とする。ここで、前記酸化ルテニウム電極は、ルテニウム有機金属錯体を原料として有機金属CVD法により酸素ガス含有雰囲気にて形成した薄膜微細構造を有するものであることが好ましい。ここで、薄膜微細構造としては、有機金属CVD法により得られる薄膜微細構造を代表例としてこれと同等の微細粒子からなる薄膜微細構造、特に基板と薄膜との界面においてコンポジット膜と同等の微細粒子から構成される薄膜微細構造であれば良く、成膜方法に限定されない。

## 【0021】

さらに本発明に係る固体電解質用電極では、前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成した固体電解質基板若しくは前記酸化ルテニウム電極を形成した固体電解質基板は、酸素センサー又は燃料電池の構成部材であることが好ましい。

## 【0022】

また、本発明に係る固体電解質用電極の製造方法は、ルテニウム有機金属錯体、ジルコニウム有機金属錯体及びイットリウム有機金属錯体をそれぞれ加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記各有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面に酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との混合相からなり且つほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を有機金属CVD法により形成する工程とを有することを特徴とする。

## 【0023】

本発明に係る固体電解質用電極の製造方法は、ルテニウム有機金属錯体を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記ルテニウム有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面にほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を有機金属CVD法により形成する工程とを有することを特徴とする。

## 【0024】

本発明に係る固体電解質用電極の製造方法では、前記ルテニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートルテニウムを使用し、前記ジルコニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートジルコニウムを使用し、且つ前記イットリウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートイットリウムを使用することが好ましい。

## 【0025】

さらに本発明に係る固体電解質用電極の製造方法では、

三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して、窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製して得たジピバロイルメタネートルテニウムを前記ルテニウム有機金属錯体として使用することが好ましい。

#### 【0026】

本発明に係る固体電解質用電極の使用方法は、前記固体電解質用電極でイットリウム安定化ジルコニア相を主相とする酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を腐食性熔融金属中にて使用することを特徴とする。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について実施形態及び実施例を示して詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。

#### 【0028】

以下、図1に示すCVD成膜装置を使用して固体電解質基板上に酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極（以下、「コンポジット電極」という）を成膜する手順について説明する。図1の製造装置は一例である。このCVD成膜装置は、不活性ガスや酸素ガスのガス発生源1、ガス流量コントローラー2、加熱部を備えた原料供給管3、原料容器4、加熱部を備えた反応室5、排気装置6、基板保持部7を備える。

#### 【0029】

ガス発生源1aは、キャリアガスである不活性ガスを供給する。ガス発生源1bは酸素ガスを供給する。ガス流量コントローラー2a、2b、2cは、ガス発生源1aで発生させたアルゴンや窒素ガス等の不活性ガスを原料供給管3a、3b、3cにそれぞれ供給する際に、各原料ガス供給管3a、3b、3cに必要なキャリアガスの流量をそれぞれ制御する。原料供給管3a、3b、3cは加熱部を備え、内部に設置された原料容器4a、4b、4c及び各原料容器内に載置された各原料を所定の温度に加熱して各原料を気化させ、反応室5内にキャリアガスとともに各原料を供給する。同時にガス発生源1bで発生させた酸素ガスを原料ガス供給管3dで加熱して反応室5内に供給する。反応室5内は排気手段6によって所定の圧力に減圧される。反応室5内に設置された基板保持部7に基板8が載置され、反応室5の加熱部によって基板8は所定の温度に加熱される。

#### 【0030】

原料としては、ルテニウム有機金属錯体、ジルコニウム有機金属錯体及びイットリウム有機金属錯体を使用する。ここで、各有機金属錯体としてジピバロイルメタネートルテニウム、ジピバロイルメタネートジルコニウム及びジピバロイルメタネートイットリウムとすることが

好ましく、これらの原料を各原料容器に入れ、各原料容器4a、4b、4cを各原料供給管3a、3b、3c内に載置する。

#### 【0031】

原料は、上記の通りジピバロイルメタネート錯体が好ましく、さらに好ましくは、ルテニウム源、ジルコニウム源及びイットリウム源の原料を全てジピバロイルメタネート錯体で揃えて使用することが好ましい。原料を揃えることで、薄膜析出反応、副生成物の種類及び反応速度が近似して、均一薄膜が得やすく且つ薄膜中の残留物も少なくすることができると考えられる。ジピバロイルメタネート錯体はβ-ジケトン錯体（ $R1-CO-CH_2-CO-R2$ ）に属する。例えば、同じβ-ジケトン錯体に属するアセチルアセトネートルテニウム（ $Ru(acac)_3$ ）は、ジピバロイルメタネートルテニウム（ $Ru(dpm)_3$ ）と比較して、必要な蒸気圧を得るために高い加熱温度が必要となる。これに対して、ジピバロイルメタネートルテニウムは、気化させるための加熱温度をアセチルアセトネートルテニウムよりも低く設定でき、気化後の残渣もほとんどない。したがって、原料の使用効率が高くなる。

#### 【0032】

本発明では、三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを使用することがより好ましい。上記の製法により得たジピバロイルメタネートルテニウムは、窒素雰囲気下での還流により合成途中での酸化分解が起こらず、副生成物の含有が少ない。したがって、気化効率が高く気化後の残渣が少ない。また副生成物の含有量が少ないため基板到達前の分解が減少し、基板表面に純度の高いままのジピバロイルメタネートルテニウムが供給されることとなる。さらに、ジピバロイルメタネートルテニウムの分解に起因する異物ガス、例えば原料の半分解副生成物、炭素系化合物等が少ないため、基板表面での反応が均質に進み、粒径の揃った粒子からなるコンポジット電極薄膜を析出させることが可能となる。

#### 【0033】

還流条件は、窒素雰囲気下で、例えば100～230℃、好ましくは、120～210℃で、15～25時間、好ましくは18～22時間である。またアルカリ性反応促進剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が例示できる。

#### 【0034】

原料皿は、各有機金属錯体に対して不活性の材質の皿が選択され、例えば石英ボートとする。

#### 【0035】

なお、図1では各ジピバロイルメタネート錯体を昇華させる方法について述べたが、各ジピバロイルメタネート錯体を有機溶媒、例えばエタノールに溶解させて気化容器に収納して、バブリングにより原料蒸気を反応室5に導入しても良い。

#### 【0036】

次に排気手段6によって反応室5内を所定の圧力とする。圧力は13～4000Pa、好ましくは13～70Paとする。

#### 【0037】

反応室5を加熱し、基板保持部7に載置された基板8を所定の温度に加熱する。基板温度は400～800℃とする。

#### 【0038】

基板は、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板とする。安定化剤としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウム又は酸化セリウム等の金属酸化物であることが好ましい。安定化剤を含有する酸化ジルコニウムとは、安定化酸化ジルコニウム（安定化ジルコニア）又は部分安定化酸化ジルコニウム（部分安定化ジルコニア）である。

#### 【0039】

次に原料供給管3を加熱し、原料容器内の原料4a, 4b, 4cを加熱する。各原料加熱温度は、140～270℃とする。所望の気化速度を得るために原料加熱温度を適宜調整する。

#### 【0040】

次にガス発生源1aから不活性ガス、例えばアルゴンガスや窒素ガスをガス流量コントローラー2a, 2b, 2cを介して原料供給管3a, 3b, 3cに供給する。また、ガス発生源1bから酸素ガスを、ガス流量コントローラー2dを介して原料供給管3dに供給する。酸素ガスは、各原料のキャリアガスの温度にあわせるために原料供給管3dで加熱する。気化した原料を含む不活性ガスと酸素ガスとを別個に反応室内に導入してもよく、或いは図1で示したように気化した原料を含む不活性ガスと酸素ガスとの混合をより確実にこなうために、基板に導入する直前で混合して供給してもよい。不活性ガスと酸素ガスの流量は、反応室5の大きさや基板の大きさによって適宜調整し、得ようとする膜の組成を制御するために各原料供給管に供給する不活性ガスの流量や各原料の加熱温度をそれぞれ調整する。

#### 【0041】

気化した原料を含む不活性ガスと酸素ガスとが反応室5内に送られ、加熱された基板表面に導入される。なお、反応室5は原料供給管や反応室に至る配管よりも高い温度に設定されているため、途中で原料が凝縮・固化することはない。

#### 【0042】

基板表面に到達した各原料は熱分解して、酸素存在下で基板上に酸化ルテニウムと安定化ジルコニアが同時に析出し、コンポジット電極薄膜が形成される。

#### 【0043】

なお、原料であるジピバロイルメタネート錯体は、原理的には酸素を導入しなくても金属酸化物を析出する。しかし、炭素原子が含まれるため、酸素が炭素の燃焼に消費されると還元状態となり、酸素欠損の酸化物が析出しやすくなり、又コンポジット電極中に炭素等の不純物が混入するおそれがある。したがって、これらを防止する範囲内で酸素ガスを導入することが好ましい。

#### 【0044】

また、有機溶媒にジピバロイルメタネート錯体を溶解してバブリングにより原料蒸気を導入した場合には、反応室5内に有機溶媒により還元雰囲気になるため、多くの酸素を導入する必要が生ずる。したがって、酸素欠損の酸化物が析出しやすくなり、又コンポジット電極中に炭素等の不純物が混入しやすくなるため、ジピバロイルメタネート錯体は昇華により気化させる方がより好ましい。

#### 【0045】

このようにして得られたコンポジット電極は、固体電解質基板の表面に、ほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有し且つイットリウム安定化ジルコニア相と酸化ルテニウム相とが粒子レベルで相互に均一分散した構造を有する。すなわちこのときの分散状態とは、電極の役割を担う酸化ルテニウム微細粒子と固体電解質基板と同一又は近似組成のイットリウム安定化ジルコニア微細粒子とが粒子レベルで均一に混ざり合った状態で固体電解質基板の表面に析出した状態である。

#### 【0046】

なおCVD法による粒成長メカニズムにより、酸化ルテニウムとイットリウム安定化ジルコニアとが別個の粒子として生成せずに、酸化ルテニウムとイットリウム安定化ジルコニアが同一粒子中に含まれる場合があり、本発明のコンポジット電極はこの粒子から構成される場合を含むものとする。

#### 【0047】

このとき酸化ルテニウム微細粒子とイットリウム安定化ジルコニア微細粒子との接触面積は非常に大きいため、固体電解質基板－電極の界面抵抗が低減される薄膜微細構造を持つ。さらに所定の高純度のジピバロイルメタネートルテニウムを使用することで、原料搬送中での副反応進行等による原料使用効率の低下が抑えられると共に、固体電解質基板上で均質に原料分解を進めてほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造が得られる。

#### 【0048】

このような微細構造を有するコンポジット電極は、高い作動温度で長時間使用されたとしても微細構造に変化がなく、特性劣化がない。また、固体電解質基板－電極の

界面抵抗増加が抑制される。コンポジット膜を構成する酸化ルテニウムや安定化ジルコニアの各粒子の粒径は数原子からなるクラスターから数十 $\mu\text{m}$ の粒子まで可能である。すなわち、成膜条件に左右されるが、コンポジット膜は1nmから100 $\mu\text{m}$ 程度までの粒子により構成される。コンポジット電極を平均粒径が1nm $\sim$ 100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒径が1nm $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の均一な粒子からなる薄膜微細構造とすることで、酸化ルテニウムと安定化ジルコニアとの接触面積を固体電解質基板上に酸化ルテニウム薄膜を析出させた場合と比較して飛躍的に増大させることができる。

#### 【0049】

このようにCVD法で複数の原料を同時に析出させた場合には、通常の析出過程に含まれる核形成・粒子成長の各段階のうち、粒子成長が抑制されて、単独相と比較して非常に粒径の小さい微細粒子により薄膜を形成させることができる。これは、原料が異種粒子近傍に到達した場合（例えば、ルテニウム原料がジルコニア粒子近傍に到達した場合、あるいはジルコニウム原料が酸化ルテニウム粒子近傍に到達した場合）に、粒子表面で分解反応が進行しても、粒子成長には至らず、核形成が起こるためである。また、同種粒子間の接合による粒子成長も、異種粒子と混在していることによって大幅に抑制されるためである。

#### 【0050】

したがって、CVD法の採用は酸化ルテニウムと安定化ジルコニアとの接触面積を増大することに大きく寄与している。すなわち、酸化ルテニウム-安定化ジルコニアの混合ペーストを焼き付ける方法と比較すれば、粒径が揃い且つより微細な粒子から構成される薄膜微細構造とすることが出来るので、上記した接触部に相当する面積を増大することが可能であり、さらに焼き付け時の溶媒気化、残留炭化物等の影響を排除して、この電極が有する本来の高伝導率、高耐食性、酸素分子の解離反応に対する高触媒活性等の要求特性を発揮させることができる。

#### 【0051】

また、ゾルゲル法等の溶液法と比較すれば、低温でしかも密着良く電極形成が可能であり、焼結時の溶媒気化、残留炭化物等の影響を排除して、電極本来の特性を発揮させることができる。

#### 【0052】

安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に形成するコンポジット電極は、次の組成を有することが好ましい。すなわち、コンポジット電極は、低温作動性と高速応答性の観点から、酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との体積比を(5/95) $\sim$ (99/1)、好ましくは(20/80) $\sim$ (95/5)、より好ましくは(50/50) $\sim$ (95/5)に形成することが好ましい。この体積比は、原料の気化温度、キャリアガス流量

等で自由に制御することが可能である。

#### 【0053】

また、イットリア安定化ジルコニア相が主相となる組成、特に酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との体積比が(1/99) $\sim$ (20/80)となる組成の場合、化学的安定性が重要な場合（例えば溶融した鉛-ビスマス以上に腐食性が高い環境）において電極としての性能を発揮しうる。安定化ジルコニアは、酸化ルテニウムに比べて化学的に安定なため、酸化ルテニウム-安定化ジルコニアコンポジット電極の安定化ジルコニア量を多くすると電極薄膜の化学的安定性は向上するからである。ただし、酸化ルテニウム量が少ない場合には、酸素センサーの応答速度が遅くなる、あるいは起電力・限界電流が小さくなるなどの不利な点は予測されるため、検量線を予め作製することで、酸素濃度の定量に用いることができる。したがって、化学的安定性が要求される環境下にて使用する場合に適している。

#### 【0054】

本発明のコンポジット電極は、固体電解質基板の組成である安定化酸化ジルコニウムを電極材料である酸化ルテニウムに均一分散させる薄膜微細構造としたので、上記のとおり、この電極を形成した基板を高温で使用する分野である酸素センサーや燃料電池の構成部材として特に適している。

#### 【0055】

なお電極の厚みは、固体電解質酸素センサーや固体電解質型燃料電池の形状、大きさ等によって最適な膜厚、例えば100nm $\sim$ 200 $\mu\text{m}$ とする。また後述する実施例のように1 $\mu\text{m}$ 以下の膜厚であっても良い。膜厚は、原料の供給量や成膜時間などの条件によって制御することが可能である。

#### 【0056】

本実施形態においては、酸化ルテニウム単相薄膜、特に固体電解質基板の表面に、平均粒径が1nm $\sim$ 100 $\mu\text{m}$ でほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極であっても良く、この場合特にルテニウム有機金属錯体を原料として有機金属CVD法により酸素ガス含有雰囲気にて形成した薄膜微細構造のように、非常に微細粒子からなる薄膜微細構造を有するものが良い。酸化ルテニウム電極に関しては、図6のSEM画像で表面を見ると粒子が粗いため、一見性能が悪いように思われるが、CVD法では基板に近い部分と膜の表面で微細組織が変化するのが一般的であり、SEM画像（表面画像）が粗く見えても、基板との界面には非常に微細な粒子が生成していて、良好な界面電気伝導度を得られている。なお、イットリア安定化ジルコニアを混ぜていくと、粒子が細くなり、酸化ルテニウム量が少なくなることによる性能の低下と、粒子が細くなることによる性能の向上が同時に起こる。本発明者らは後述する実施例では酸化ルテニウム量20 $\sim$ 100%では

界面導電率がほとんど変化がないのはこの要因がバランスしているためと推測している。

# 【0057】

## 【実施例】

### （原料の気化テスト）

三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で155～200℃の範囲内で20時間還流して粗原料を得、この粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを実施例として熱重量分析を行なった。結果を図2に示す。熱重量曲線から明らかなように、140℃付近から昇華し始め、230℃付近で完全に昇華した。一方、アセチルアセトネートルテニウム（Ru(acac)<sub>3</sub>）を比較例として同様の昇華テストを行なったところ、200℃付近から昇華し始め、270℃付近で昇華が終了した。結果を同じく図2に示した。したがって、ジピバロイルメタネートルテニウムは、低温でアセチルアセトネートルテニウムよりも高い蒸気圧特性を有する。また気化安定性が良いため残渣が少ない。これはジピバロイルメタネートルテニウムが安定して基板まで到達することを示唆している。

# 【0058】

また、本実施例で使用したジピバロイルメタネートジルコニウム（Zr(dpm)<sub>4</sub>）とジピバロイルメタネートイットリウム（Y(dpm)<sub>3</sub>）（共に（株）フルヤ金属製）の熱重量曲線をそれぞれ図3、図4に示した。これらの原料も気化残渣が少なく、気化安定性に優れていた。

# 【0059】

## （実施例1）

図1の装置を用いて、イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上にコンポジット電極の形成を行なった。アルゴンをキャリアガスとしてジピバロイルメタネートルテニウム、ジピバロイルメタネートジルコニウム、ジピバロイルメタネートイットリウムを酸素ガスとともに反応室中に導入した。各キャリアガス流量はジピバロイルメタネートルテニウム供給管（以下F(Ru)）4.0×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s、ジピバロイルメタネートジルコニウム供給管（以下F(Zr)）1.0×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s、ジピバロイルメタネートイットリウム供給管（以下F(Y)）0.5×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s、酸素ガス流量は3.2×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/sとし、基板温度650℃で60分成膜した。EPMAによる組成分析の結果、この膜は92vol%のRuO<sub>2</sub>と8vol%の安定化ジルコニアからなっていた。この電極薄膜を実施例1とした。

# 【0060】

## （実施例2）

実施例1と同様の条件で、F(Ru)のみを3.5×1

0<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/sと代えて成膜した。得られた膜は、74vol%のRuO<sub>2</sub>と26vol%の安定化ジルコニアからなっていた。この電極薄膜を実施例2とした。

# 【0061】

## （実施例3）

図1の装置を用いて、同様の基板上に酸化ルテニウのみからなる電極薄膜を作製し、実施例3とした。

# 【0062】

## （比較例1）

ペースト焼き付けにより、同様の基板上に酸化ルテニウム電極を作製し、比較例1とした。

# 【0063】

## （微細構造評価）

実施例の電極について、電子顕微鏡（SEM）による微細構造の観察とX線回折（XRD）による相同定を行った。図5に実施例1のSEM観察の結果を示した。図6に実施例3のSEM観察の結果を示した。図5の実施例1では直径約10nmの球状粒子が生成したことがわかった。実施例1の粒子の大きさは、図6に示した実施例3の粒子の大きさと比べて、1/10から1/100の大きさである。実施例2も実施例1とほぼ同様の微細構造を持っていた。これは、コンポジット化によって、酸化ルテニウム粒子及び安定化ジルコニア粒子の粒成長が抑制されたためである。また実施例1及び実施例2の膜は、酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）相と安定化ジルコニア相とからなる混合相であることをXRDによって確認した。なお、膜厚は実施例1及び実施例2とも約400nmであった。なお、実施例3の薄膜は、基板との界面においては非常に微細な粒子により形成されていた。また、比較例1の薄膜は、粒径が実施例1～3と比較すると非常に大きく、膜厚方向においても粒径が数～数十ミクロンであった。また、実施例では粒子同士は互いに接触していて非常に緻密な電極であったのに対して、比較例1では粒子間に空隙がみられ、疎な電極であった。比較例1では数ミクロン程度の膜厚で緻密な電極を形成することは困難であった。

# 【0064】

## （電気的特性評価）

実施例1、2のコンポジット電極及び実施例3の酸化ルテニウムからなる電極の表面にリード線を付け、交流インピーダンス法による複素インピーダンスの評価を行った。

# 【0065】

図7に実施例1のコールコールプロットを示した。この図から、ほぼ3つの半円があることがわかる。原点付近の小さな半円（C～10<sup>-12</sup> F）は電極の種類によらないもので安定化酸化ジルコニウム基板のバルクの伝導度である。続く右側の半円（C=3.2×10<sup>-10</sup> F）は基板の粒界成分の伝導度を示す。続く右側の四分の一円（C=2.98×10<sup>-6</sup> F）は基板と電

極の界面成分の伝導度を示す。実施例1では、電極の種類に大きく依存し、電極界面抵抗に起因する ( $C = 2.98 \times 10^{-6} \text{ F}$ ) の四分の一が小さく、基板と電極の界面成分の伝導度が大きいので、電極界面反応が極めて容易に進行していることがわかる。これは微細構造観察の欄で述べた通り、コンポジット電極中において、酸素イオン伝導を捕捉する部分の面積が非常に大きいことに起因する。

#### 【0066】

図8に実施例1～3について、電極の電極界面抵抗成分の温度依存性について評価した結果を示した。実施例1及び実施例2のコンポジット電極は、すべての温度範囲内で実施例3よりも電気伝導度が高く、10倍以上の電気伝導度を示していることがわかった。すなわち、酸素イオン伝導に非常に敏感な電極として実施例は適していることが分かる。

#### 【0067】

また、酸化物のみから構成されるため、熔融Pb-Biなどの金属融液中での使用も可能であった。

#### 【0068】

##### (実施例4)

実施例1と同様の原料を用いて、減圧下 ( $0.4 \text{ kPa}$ ) でそれぞれの原料を  $240 \sim 300^\circ\text{C}$  に加熱して気化させ、アルゴンをキャリアガスとして酸素ガスとともに反応管中に導入した。膜組成は原料気化温度で制御した。基板にはYSZ ( $8 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$ ) 焼結体を用い、基板温度  $650^\circ\text{C}$  で15分間成膜した。得られた膜について、SEM観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、直流法およびACインピーダンス法による電気的特性の評価、酸素濃淡セルの作動試験を行った。

#### 【0069】

TEM観察による表面透過像を図9に示した。また、膜の断面SEM写真を図10に示した。得られたコンポジット膜は微細な球状粒子が密に生成した微細構造を持ち、 $50 \sim 80 \text{ nm}$  であった。膜の断面SEM写真から膜は緻密に成膜していることがわかった。

#### 【0070】

XPS (光電子分光装置) による解析から、Ru-YSZ膜中のRuはRuO<sub>2</sub>として存在していることが分かった。

#### 【0071】

##### (実施例5)

各原料ガスの濃度を変化させて成膜した以外は実施例4と同様の成膜条件にてRuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット膜を成膜した。各原料気化温度を調整することで各原料ガスの濃度を制御した。RuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット膜の組成を変化させたときの電極/YSZ界面導電率の変化を図11に示す。 $15 \sim 20 \text{ vol \% RuO}_2$  で最大となったのは、膜中での異種粒子間の接触面積がこの付近で最大となったためであると考えられる。また、10

$0 \text{ vol \% RuO}_2$  の薄膜についても、コンポジット膜とほぼ同等の特性を得ることができた。ただし、 $5 \text{ vol \% RuO}_2$  未満の場合は、界面導電率の低下が見られた。

#### 【0072】

図12に示す酸素濃淡セルを作製した。図13に、 $923 \text{ K}$  において酸素濃度を変化させたときの酸素濃度セルの起電力の経時変化を示した。図13には、RuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット電極の組成を20、50、100 RuO<sub>2</sub> vol %としたときのデータもあわせて載せた。これらの組成のRuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット電極を用いた酸素濃淡セルは、 $550^\circ\text{C}$  以上でNernstの式に従う起電力を示した。さらに $650^\circ\text{C}$  における応答速度は $10 \sim 20 \text{ s}$  で応答速度が非常に速かった。また、繰り返し安定性も良好であった。 $100 \text{ vol \% RuO}_2$  の薄膜についても、コンポジット膜とほぼ同等の特性を得ることができた。

#### 【0073】

##### 【発明の効果】

本発明により製造したコンポジット電極は、安定化ジルコニアを酸素センサーや固体電解質型燃料電池に使用する場合、非常にわずかな酸素イオンの動きも信号として取り出すことができ、低温での作動を可能とする。これは、安定化ジルコニアを酸化ルテニウムに粒子レベルで均一分散させた混合相を形成させることでその接触面積を飛躍的に増大させ、電極と安定化ジルコニア界面の抵抗を著しく低減させることで酸素イオン伝導の敏感化を実現させたものである。

#### 【0074】

本発明の電極は、耐金属融液性がある酸化ルテニウムを電極材料として選択したため、金属ナトリウム融液や金属ビスマス鉛融液中の酸素濃度を非常に敏感に定量することが可能な固体電解質型酸素センサーを提供することができる。このとき、 $550^\circ\text{C}$  程度の低温で理論値どおりの起電力を得られる。また応答速度が非常に速い。また、繰り返し安定性も良好であった。低温で理論値どおりの結果が得られるため、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$  で作動させる固体電解質型酸素センサーのみならず、電解電流方式センサーである自動車等の排ガスセンサーに使用しうる。さらに、熔融金属中の酸素センサー、特に鉛、ビスマスを含む熔融金属中の酸素センサーに使用しうる。

#### 【0075】

また本発明では、固体電解質用電極を平均粒径が $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  でほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウムとすることでも、高い界面電気伝導度を得ることができ、低温作動性及び高速応答性を有する。特にMOCVD法により形成される薄膜微細構造のように基板と電極との界面部分の粒子が非常に微細な粒子とすることで、酸化ルテニウム単独相であっても低温作動性及び高速応答性を得る。

## 【0076】

また、本発明では、コンポジット電極を有機金属CVD法で形成したので、粒径の揃った微細粒子からなる薄膜微細構造に形成して接触部に相当する面積を最大限に増大させ、且つこの電極が有する本来の高伝導率、高耐食性、酸素分子の解離反応に対する高触媒活性等の要求特性を十分に発揮させることを可能とした。CVD法の採用はペーストの焼き付け法やゾルゲル法等の溶液法と比較しても電極の高品質化及び接触面積の増大化に寄与するものである。

## 【0077】

さらに、ルテニウム源、ジルコニウム源及びイットリウム源として、ジピバロイルメタネート錯体を同時に使用するので、薄膜析出反応、副生成物の種類及び反応速度を互いに近似させて、残留物が少なく、均質で高性能の電極薄膜を形成することが可能である。

## 【0078】

さらに、ジピバロイルメタネートルテニウムとして、所定の合成法によって得られたものを使用することで、気化効率が高く気化後の残渣が少なく、ジピバロイルメタネートルテニウム以外の異物ガス、例えば原料の半分解副生成物、炭素系化合物等を少なくして、基板表面での反応を均質に進め、粒径のほぼ揃った微細粒子からなる薄膜を析出させることが可能であった。

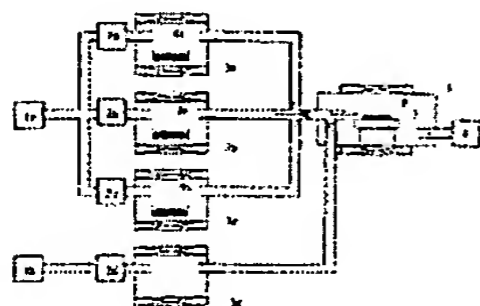
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による固体電解質用電極の形成に用いられる製造装置の一形態を示した概念図である。

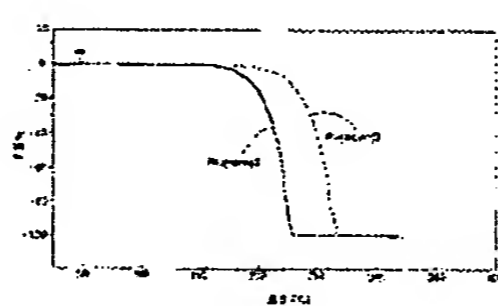
【図2】原料の熱重量曲線を示す図であり、Ru(dpm)<sub>3</sub>とRu(acac)<sub>3</sub>の二例を示したものである。

【図3】原料の熱重量曲線を示す図であり、Zr(dpm)<sub>4</sub>を示したものである。

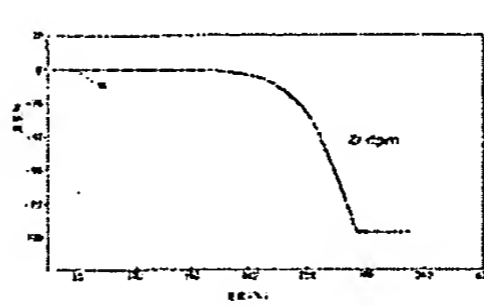
【図1】



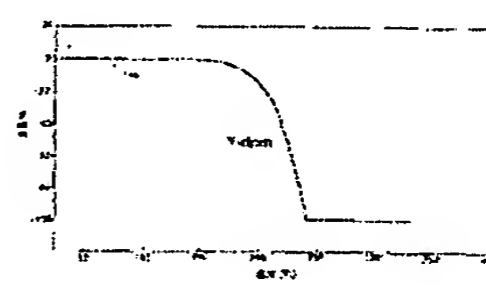
【図2】



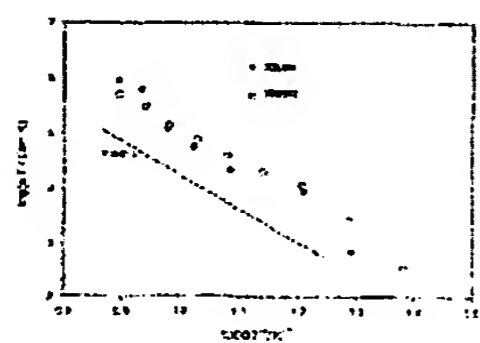
【図3】



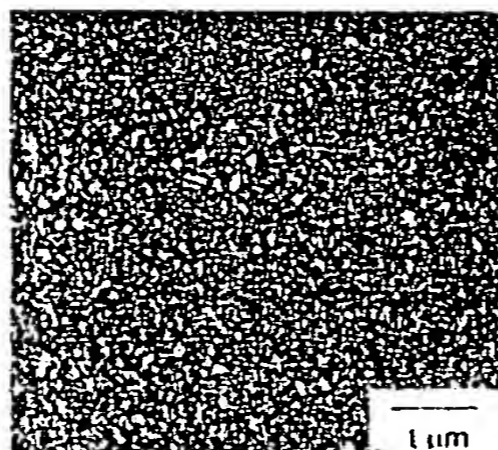
【図4】



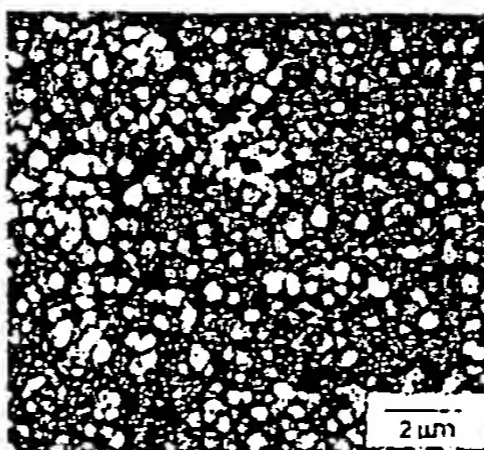
【図8】



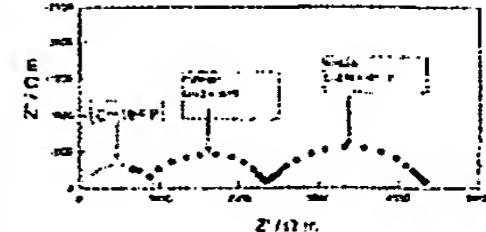
【図5】



【図6】



【図7】



【図4】原料の熱重量曲線を示す図であり、Y(dpm)<sub>3</sub>を示したものである。

【図5】実施例1の電極の電子顕微鏡写真を示す図（画像）である。

【図6】実施例3の電極の電子顕微鏡写真を示す図（画像）である。

【図7】実施例1の電極のコールコールプロットである。

【図8】電極-固体電解質界面における電気伝導度の温度特性を示す図であり、実施例1、実施例2、実施例3をそれぞれ示す。

【図9】実施例4のサンプルのTEM観察による表面透過像を示す図である。

【図10】実施例4のサンプルの断面SEM写真の画像を示す図である。

【図11】RuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット膜の組成による電極/YSZ界面導電率の変化を示す図である。

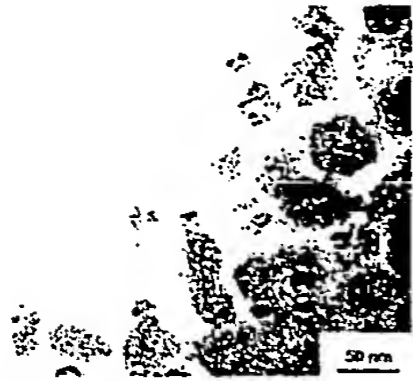
【図12】RuO<sub>2</sub>-YSZコンポジット膜を用いた酸素濃度セルの構成の一形態を示す概念図である。

【図13】923Kにおいて酸素濃度を变化させたときの酸素濃度セルの起電力の変化を示す図である。

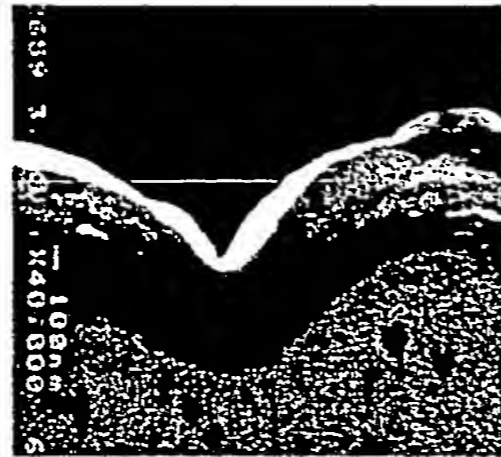
## 【符号の説明】

- 1 a, 不活性ガス発生源
- 1 b, 酸素ガス発生源
- 2, ガス流量コントローラー
- 3, 原料供給管
- 4, 原料容器及び原料
- 5, 反応室
- 6, 排気手段
- 7, 基板保持部
- 8, 基板

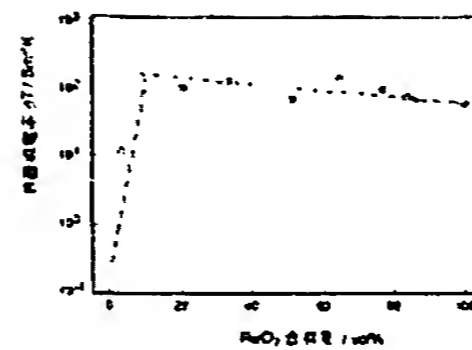
【図9】



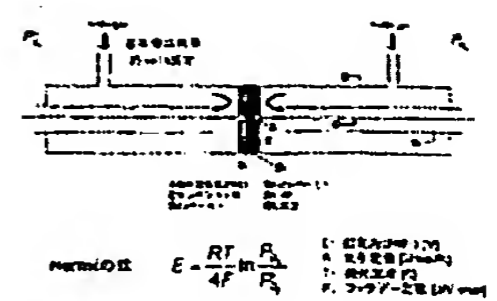
【図10】



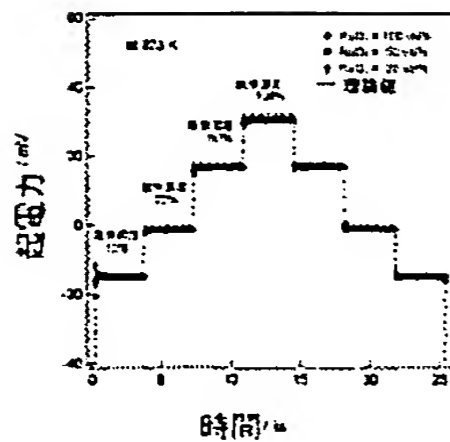
【図11】



【図12】



【図13】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年7月10日（2003. 7. 10）

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】追加

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が1 nm～100 μmでほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有し且つイットリウム安定化ジルコニア相と酸化ルテニウム相とを粒子レベルで相互に均一分散させた酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成したことを特徴とする固体電解質用電極。

【請求項2】

前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極は、酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との体積比を（5／95）～（99／1）に形成したことを特徴とする請求項1記載の固体電解質用電極。

【請求項3】

安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板の表面に、平均粒径が1 nm

～100 μmでほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成したことを特徴とする固体電解質用電極。

【請求項4】

前記酸化ルテニウム電極は、ルテニウム有機金属錯体を原料として有機金属CVD法（MOCVD法）により酸素ガス含有雰囲気にて形成した薄膜微細構造を有することを特徴とする請求項3記載の固体電解質用電極。

【請求項5】

前記酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を形成した固体電解質基板若しくは前記酸化ルテニウム電極を形成した固体電解質基板は、酸素センサー又は燃料電池の構成部材であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の固体電解質用電極。

【請求項6】

ルテニウム有機金属錯体、ジルコニウム有機金属錯体及びイットリウム有機金属錯体をそれぞれ加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記各有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面に酸化ルテニウム相とイットリウム安定化ジルコニア相との混合相からなり且つほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を有機金属CVD法により形成する工程とを有することを特

徴とする固体電解質用電極の製造方法。

【請求項 7】

ルテニウム有機金属錯体を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化させた前記ルテニウム有機金属錯体を酸素ガスと共に安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板へ搬送する工程、所定温度に加熱した前記固体電解質基板の表面にほぼ均一粒径の微細粒子からなる薄膜微細構造を有する酸化ルテニウム電極を有機金属 CVD 法により形成する工程とを有することを特徴とする固体電解質用電極の製造方法。

【請求項 8】

前記ルテニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートルテニウムを使用し、前記ジルコニウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートジルコニウムを使用し、且つ前記イットリウム有機金属錯体としてジピバロイルメタネートイットリウムを使用することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の固体電解質用電極の製造方法。

【請求項 9】

三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して、窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製して得たジピバロイルメタネートルテニウムを前記ルテニウム有機金属錯体として使用することを特徴とする請求項 6、7 又は 8 記載の固体電解質用電極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 記載の固体電解質用電極でイットリウム安定化ジルコニア相を主相とする酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を腐食性熔融金属中にて使用することを特徴とする固体電解質用電極の使用法。

【請求項 11】

センサーの電極を請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の固体電解質用電極で形成し、550℃においてほぼ理論値どおりの起電力を発生しうることを特徴とする固体電解質型酸素センサー。

【請求項 12】

センサーの電極を請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の固体電解質用電極で形成したことを特徴とする排ガスセンサー。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質型酸素センサー、固体電解質型燃

料電池等に適用される酸素イオン伝導性の固体電解質用電極及びその製造方法並びにその使用方法に関するものである。さらにそれを用いた固体電解質型酸素センサー及び排ガスセンサーに及ぶ。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明に係る固体電解質用電極の使用法は、前記固体電解質用電極でイットリウム安定化ジルコニア相を主相とする酸化ルテニウム-イットリウム安定化ジルコニアコンポジット電極を腐食性熔融金属中にて使用することを特徴とする。また本発明に係る固体電解質型酸素センサーは、センサーの電極を本発明に係る上記固体電解質用電極で形成し、550℃においてほぼ理論値どおりの起電力を発生しうることを特徴とする。さらに、本発明に係る排ガスセンサーは、センサーの電極を本発明に係る固体電解質用電極で形成したことを特徴とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

本発明の電極は、耐金属融液性がある酸化ルテニウムを電極材料として選択したため、金属ナトリウム融液や金属ビスマス鉛融液中の酸素濃度を非常に敏感に定量することが可能な固体電解質型酸素センサーを提供することができる。このとき、550℃程度の低温で理論値どおりの起電力を得られる。また応答速度が非常に速い。また、繰り返し安定性も良好であった。低温で理論値どおりの結果が得られるため、700～800℃で作動させる固体電解質型酸素センサーのみならず、限界電流方式センサーである自動車等の排ガスセンサーに使用しうる。さらに、熔融金属中の酸素センサー、特に鉛、ビスマスを含む熔融金属中の酸素センサーに使用しうる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2】原料の熱重量曲線を示す図であり、Ru(dpm)<sub>3</sub>と Ru(acac)<sub>3</sub>の二例を示したものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 3

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【図 3】原料の熱重量曲線を示す図であり、 $Z_r(d p m)_4$ を示したものである。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【図 4】原料の熱重量曲線を示す図であり、 $Y(d p m)_3$ を示したものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/90

G O 1 N 27/46 3 2 7 K

H O 1 M 8/02

G O 1 N 27/58 B

(72) 発明者 後藤 孝

宮城県仙台市太白区郡山 6-5-8-205

(72) 発明者 木村 禎一

宮城県仙台市青葉区国見 6-27-1

(72) 発明者 二川 正敏

茨城県水戸市百合ヶ丘町 6-19

(72) 発明者 鈴木 宗

東京都豊島区南大塚 2 丁目 3 7 番 5 号株式会社フルヤ金属内

(72) 発明者 山田 迪夫

東京都豊島区南大塚 2 丁目 3 7 番 5 号株式会社フルヤ金属内

F ターム (参考) 2G004 BE12 BE22 BE26 BE29

5H018 AA06 BB01 BB07 DD08 EE12 EE13 EE16 HH01 HH02 HH05  
HH08

5H026 AA06 BB01 BB04 CX05 EE12 EE13 EE17 HH01 HH02 HH03  
HH05 HH08